



TITLE:

高活性ビームによる表面反応ダイ
ナミクスの研究(Dissertation_全文
)

AUTHOR(S):

松尾, 二郎

CITATION:

松尾, 二郎. 高活性ビームによる表面反応ダイナミクスの研究. 京都大学
, 1999, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1999-11-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3161738>

RIGHT:

新制
工
1161

高活性ビームによる 表面反応ダイナミクスの研究

1999 年 4 月

松尾 二郎

高活性ビームによる
表面反応ダイナミクスの研究

1999 年 4 月

松尾 二郎

第1章 序論	1
第2章 ガス - 表面反応	7
2.1. はじめに	7
2.2. 物理吸着と化学吸着過程	8
2.3. 表面での化学反応過程	8
2.4. 表面からの脱離過程	10
第3章 実験装置と測定方法	15
3.1. はじめに	15
3.2. 光電子分光法の原理	16
3.3. 分子線散乱法	18
3.3.1 分子線を利用した研究	18
3.3.2 分子線散乱法の原理	18
3.4. 昇温脱離法	20
3.5. 実験装置	22
3.5.1. 軟 X 線光電子分光装置	22
3.5.1.1. 装置構成	22
3.5.1.2. ZrM ₂ 線励起光電子分光法の感度	24
3.5.1.3. シリコン清浄表面と水素吸着面	26
3.5.2. 分子線散乱装置	26
3.5.2.1 分子線源	26
3.5.2.2 分子線の検出法	29
3.5.2.3. 装置構成	32
3.5.3. クラスタイオンビーム装置	34

第4章 シリコン表面の初期酸化過程	39
4.1. はじめに	39
4.2. 実験方法	39
4.3. 酸素吸着解離過程	40
4.4. 初期酸化過程	43
4.5. 高温での酸化膜の分解・脱離反応	45
4.6. まとめ	52
第5章 塩素系分子の表面反応	55
5.1. はじめに	55
5.2. 実験方法	55
5.3. 塩素分子の表面反応	56
5.3.1. 塩素ガスの吸着状態	56
5.3.2. 塩素吸着 Si (100) 表面からの脱離種	56
5.3.3. 脱離反応のメカニズム	60
5.3.4. Si (111) 7 × 7 上での反応機構	67
5.4. HCl の表面反応	73
5.4.1. 水素吸着表面の構造	75
5.4.2. HCl 吸着表面の脱離スペクトル	78
5.5. まとめ	81
第6章 塩素原子の表面反応	87
6.1. はじめに	87
6.2. 実験方法	89
6.2.1. 塩素原子線源	89
6.2.2. 塩素ラジカルの発生	91

6.3. 塩素原子の吸着過程	93
6.3.1. 塩素原子の吸着構造	93
6.3.2. 塩素原子の表面散乱	95
6.4. 反応生成物	97
6.4.1. 塩素原子吸着による反応生成物	97
6.4.2. 高次の塩化物の脱離	101
6.5. まとめ	107
第7章 超熱ビームによる表面反応	109
7.1. はじめに	109
7.2. 実験方法	109
7.2.1. 超熱分子線源	109
7.2.2. シードビーム法による分子線の発生	110
7.3. 超熱塩素分子・原子の表面反応	115
7.3.1. 超熱塩素分子による増速反応	115
7.3.2. 超熱塩素原子による反応の促進	119
7.4. 超熱 Xe 照射による脱離反応	119
7.4.1. Xe F ₂ 吸着層の構造	119
7.4.2. 超熱 Xe によるフッ化物の脱離	123
7.5. まとめ	126
第8章 低エネルギークラスターイオンによる表面反応	131
8.1. はじめに	131
8.2. ガスクラスターイオンビーム技術	131
8.3. 分子動力学法によるクラスターイオンの衝突シミュレーション	137

8.4. 照射特性	138
8.5 反応性クラスタービーム	140
8.5.1. 反応性クラスターを使った半導体プロセス	140
8.5.2. 反応性クラスターの生成	140
8.5.3. 反応性スパッタリング	140
8.5.4. 反応生成物	144
8.6. まとめ	146
第9章 結論	149
謝辞	153
研究発表一覧	155
論文誌等	155
国際学会発表	158
国内学会発表	163

第1章 序論

CVD 法やプラズマエッチング法のように、ガスを原料として使用するプロセスが半導体素子の製造工程において主流を占めている。これらのプロセスは主に気相中での反応を利用しており、これまで気相反応の解明およびその制御に注力がなされてきた。しかし、半導体素子の集積度が向上し微細化が進むに従って、その製造プロセスにも原子レベルでの制御性が要求されてきた。そこで、原料ガスの気相反応を利用するだけでなく表面で起こる反応も利用することが必要となり、従来の気相反応を利用するプロセスから表面反応を利用するプロセスへ移行してきた¹⁾。

特に、高選択エッチングや選択成長のように表面反応を積極的に利用したプロセスに関する関心が高まるにつれ、微細デバイスのプロセスを開発するためには表面反応を十分に活用していくことが重要な課題となってきた。表面反応を制御したプロセスを開発し実用化していくためには、表面におけるガス分子の反応を理解していくことが不可欠である。

ガス分子の表面反応は、吸着・解離・脱離といった様々な素過程を含んだ複雑な反応である^{2,3)}。いままでにこれらの反応の素過程の研究は、主に金属表面での触媒作用の解明という観点から研究がなされ、様々なアプローチが試みられてきた。表面上でのガス分子の反応のうち静的な過程、たとえば吸着サイトや結合状態などについては、かなり理解が進んできたが、解離や脱離のような動的な過程の研究は、あまり解明が進んでいない。このような反応の動的な過程を調べるのに適した手法として分子線散乱法があり⁴⁾、触媒の研究などの分野では数々の成果を上げている⁵⁻¹⁷⁾。

一方、電子の局在している共有性結合によってできている半導体は、結合が表面で切断されるとダングリングボンドが生じるという金属表面とは異なった特徴を持っている。このダングリングボンドのエネルギーは非常に高いため、Si(100) 表面では2x1 構造をSi(111) 表面では7x7 構造を形成し、表面エネルギーの緩和が行われている。これらの表面超構造は、バルクと異なった原子配列を有するので、表面の電子構造や緩和された原子構造に関して多くの研究が行われてきた。さらに、フェルミレベルに電子の多く存在する金属と異なり、半導体はフェルミレベルがコンダクションバンドより下にあるために反応に関与する電子の数が金属表面に比べて著しく少ない。このため、半導体表面での反応は金属表面の反応とは異なった性質を持つと考えられている。

このような背景をもとに、半導体であるシリコンの集積回路への応用がすすむにつれて、シリコン表面の研究が盛んになってきた。特に、シリコンの表面の持つSi(100)2x1 構造やSi(111)7x7 構造のような超構造の原子配列に関する興味が高まり、多くの実験的・理論的研究がこれらの超構造の解明に集中して行われてきた¹⁸⁻²²⁾。また、酸素や水素分子などの典型的なガス分子のシリコン表面への吸着についても、同様に様々な手法を駆使したアプローチが試みられており、吸着状態やその構造については理解が進んできた²³⁻⁴²⁾。

吸着構造やその電子状態のような静的な状態での研究に対し、吸着や脱離過程など動的な挙動を調べる研究は非常に少なく、半導体表面での反応過程等の動的な研究は緒についたばかりである。しかし、半導体プロセスを理解し制御していくためには、表面反応の動的過程の解明が不可欠である。このため、新しい表面観察の手法を用いた表面反応の動的な研究が、内外の研究機関で始まっており今後の発展が期待されている。⁴³⁻⁵⁹⁾

半導体プロセスには様々な活性ガスを混合させたものも広く用いられており、製造プロセスに利用されているガス分子の種類も年々増加している。さらに、プロセスに用いられている温度も数十 K から千数百 K までと幅広く、圧力も常圧から超高真空まで様々な圧力・温度環境下での表面反応が利用されている。また、高度化する半導体素子を作製するために、従来の熱反応のみを利用するプロセスだけでなく、化学的な活性種や高い運動エネルギーを持つ粒子を積極的に活用した新しいプロセスの開発も行われている⁶⁰⁻⁶⁵⁾。このような新しいプロセスは、従来用いられていた熱反応では起こらない新しい表面反応を利用するものであり、効率的なプロセス開発のためには反応機構の解明が欠かせない。

本研究では、半導体の製造工程で用いられている CVD やエッチングなどのプロセス開発やその高精度化を目的とし、新しく開発した表面観察の手法を駆使しながらシリコン表面上でのガス分子の吸着状態や反応過程について解明を行った。表面反応を観察する手法を開発することは、従来の手法では得られなかった知見を得ることが可能となるため、表面反応のような複雑な過程を理解する上では欠かせない。半導体プロセスで広く用いられている酸素分子やハロゲン分子の反応過程を中心に新しい観察手法を使った研究を行い、多くのプロセス技術の問題点やその限界に関する指針を与えた。また、安定なガス分子だけでなくエッチングプロセスで重要な役割を演じている塩素ラジカル（塩素原子）の表面反応についても研究を行った。最後に、熱エネルギーより高い運動エネルギーを持つ分子・原子を使い、表面反応を積極的に制御するとともに、従来の熱エネルギーしか持たない分子では起こらない新しい反応を探索した。

以下に本論文の構成を簡単にまとめる。

第2章では、ガス分子の表面反応について吸着・解離・脱離といった観点からどのように理解されているのかについて概観する。また、反応を調べるためにはどのようなことを知ることが必要であるかを述べる。

第3章では、シリコン表面での反応を調べるために本研究で使用した実験装置の構成について述べるとともに、新たに開発した超軟 X 線光電子分光法や分子線散乱法について詳しく述べる。

第4章では、シリコンの集積回路では最も重要な工程である酸化を取り上げ、清浄表面への酸素分子の吸着による初期酸化過程について述べる。また、MBE などでも広く用いられている酸化膜除去工程である極薄酸化膜の高温での分解・脱離反応につい

て、どのような反応過程を経てくるかを調べた結果について述べ、酸化膜除去の低温化の観点から論じる。

第5章では、シリコンのエピタキシーで用いられている Cl_2 や HCl 等のハロゲン分子の高温での表面反応について、分子線散乱法を用いて得られた結果を中心に述べる。さらに、反応速度論的な解析を行い、これらの反応次数を決定するとともにその活性化エネルギーを求めた。

第6章では、塩素原子（ラジカル）のシリコン表面での反応を調べ、分子反応との違いについて述べるとともに、ラジカルによって引き起こされる反応による多くの生成物種についても述べ、原子（ラジカル）によって引き起こされる特異な反応系について論じる。

第7章では、熱エネルギーより高い運動エネルギーを持つ原子・分子線を作りだし、運動エネルギーの付与による表面反応の促進効果について述べる。また、運動エネルギーの付与による新しい表面反応を探索しその反応機構についても論じる。

第8章では、さらに高い運動エネルギーを付与するためにクラスターイオンを用いて表面反応を促進させる新しいプロセスとその応用について述べる。

第9章では、本研究で得られた結果をまとめるとともに、表面反応を利用したプロセスのこれからの展望について述べる。

第 1 章 参考文献

- (1) VLSI Technology edited by S.M.Sze (MaGraw-Hill, 1993).
- (2) Physics at Surfaces edited by A. Zangwill (Cambridge University Press, New York, 1988).
- (3) Dynamics of Gas-Surface Interactions edited by C.T. Rettner and M.N.R. Ashfold (The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1991).
- (4) M.L. Yu and L.D. DeLouise, Surf. Sci. Rep. **19**, 285(1994).
- (5) J. A. Schwarz and R.J. Madix, Surf. Sci. **46**, 317(1974).
- (6) M.P. D'Evelyn and R.J. Madix, Surf. Sci. Rep. **3**, 413(1984).
- (7) J.A. Barker and D.J. Auerbach, Surf. Sci. Rep. **4**, 1(1985).
- (8) A.W. Kleyn, A.C. Luntz and D.J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **47**, 1169(1981).
- (9) A.W. Kleyn, A.C. Luntz and D.J. Auerbach, Surf. Sci. **117**, 33(1982).
- (10) C.T. Rettner, D.J. Auerbach and H.A. Michelsen, Phys. Rev. Lett. **68**, 1164(1992).
- (11) H.A. Michelsen, C.T. Rettner and D.J. Auerbach, J. Chem. Phys. **98**, 8239(1993).
- (12) H.A. Michelsen, C.T. Rettner, D.J. Auerbach and R.N. Zare, J. Chem. Phys. **98**, 8294(1993).
- (13) C.T. Rettner and D.J. Auerbach, J. Chem. Phys. **104**, 2732(1996).
- (14) M.B. Lee, Q.Y. Yang and S.T. Ceyer, J. Chem. Phys. **87**, 2724(1987).
- (15) S.T. Ceyer, Nature **249**, 133(1990).
- (16) C.T. Rettner and D.J. Auerbach, Science **263**, 365(1994).
- (17) C.T. Rettner, J. Chem. Phys. **101**, 1529(1994).
- (18) R.E. Schlier and H.E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30**, 917(1959).
- (19) T. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 1502(1985).
- (20) D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- (21) F.J. Himpsel and D.E. Eastman, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1297 (1979).
- (22) R.A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
- (23) N.V. Smith, M. Schluter H.H. Farrell, K.M. Ho and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **17**, 2612(1978).
- (24) L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg, R. Lindsay, P.L. Wincott and G. Thornton, Phys. Rev. B **42**, 9534(1990).
- (25) N. Aoto, E. Ikawa and Y. Kurogi, Surf. Sci. **199**, 408(1988).
- (26) Q. Gao, C.C. Cheng, P.J. Chen, W.J. Choyke and J.T. Yates, Jr., J. Chem. Phys. **98**, 8308(1993).
- (27) S.L. Bennett, C.L. Greenwood and E.M. Williams, Surf. Sci. **290**, 267(1993).
- (28) G. Thornton, P.L. Wincott, R. McGrath, I.T. McGovern, F.M. Quinn, D. Norman and D.D. Vvedensky, Surf. Sci. **211/212**, 959(1989).
- (29) J.J. Boland, Science **262**, 1703(1993).
- (30) J.J. Boland and J.S. Villarrubia, Phys. Rev. B **41**, 9865(1990).
- (31) J.S. Villarrubia and J.J. Boland, Phys. Rev. Lett. **63**, 306(1989).
- (32) A. Feltz, U. Memmert and R.J. Behm, Surf. Sci. **307-309**, 216(1994).
- (33) P.H. Citrin and J.E. Rowe, Surf. Sci. **132**, 205(1983).
- (34) D. Purdie, C.A. Muryn, N.S. Prakash, P.L. Wincott, G. Thornton and D.S.-L. Law, Surf. Sci. **251/252**, 546(1991).
- (35) R.D. Schnell, D. Rieger, A. Bogen F.J. Himpsel, K. Wandelt and W. Steinmann, Phys. Rev. B **32**, 8057(1985).
- (36) L.J. Whitman, S.A. Joyce, J.A. Yarmoff, F.R. McFeely and L.J. Terminello, Surf. Sci. **232**, 297(1990).
- (37) K.C. Pandey, T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B **16**, 3648(1977).
- (38) J. E. Rowe, G. Mararitondo and S.B. Cheistman, Phys. Rev. B **16**, 1581(1977).
- (39) P. Gupta, P.A. Coon, B.G. Koehler and S.M. George, J. Chem. Phys. **93**, 2827(1990).
- (40) P. Gupta, P.A. Coon, B.G. Koehler and S.M. George, Surf. Sci. **249**, 92(1991).
- (41) F.R. McFeely, J.F. Morar and F.J. Himpsel, Surf. Sci. **165**, 277(1986).

- (42) C.L. Lo, D.K. Shuh, V. Chakarian, T.D. Durbin, P.R. Varekamp and J.A. Yarmoff, *Phys. Rev. B* **47**, 15648(1993).
- (43) M.K. Franaam and D.R. Olander, *Surf. Sci.* **145**, 390(1984).
- (44) M.L. Yu and B.N. Eldridge, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1691(1987).
- (45) M.L. Yu and B.N. Eldridge, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 625(1989).
- (46) U. Memmert and M.L. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1883(1990).
- (47) M.P. D'Evelyn, M.M. Nelson and T. Engel, *Surf. Sci.* **186**, 75(1987).
- (48) J.R. Engstrom, M.M. Nelson and T. Engel, *Surf. Sci.* **215**, 437(1989).
- (49) S.K. Kulkarni, S.M. Gates, C.M. Greenlief and H.H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 2956(1990).
- (50) K. Ohkubo, Y. Igari, S. Tomoda and I. Kusunoki, *Surf. Sci.* **260**, 44(1992).
- (51) H. Yoshikawa and K. Shobatake, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 341(1994).
- (52) M. Sasaki and S. Yoshida, *Appl. Surf. Sci.* **82/83**, 269(1994).
- (53) B.D. Thoms, P.W. Lorraine and W. Ho, *J. Chem. Phys.* **97**, 2759(1992).
- (54) T. Miyake, T. Takemoto, S. Soeki, H. Katoh, T. Nakamura and A. Namiki, *Phys. Rev. B* **42**, 11801(1990).
- (55) F.H. Geuzebroek, Y. Babasaki, M. Tanaka, T. Nakamura and A. Namiki, *Surf. Sci.* **297**, 141(1993).
- (56) K.W. Kolasinski, S.F. Shane and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **96**, 3995(1992).
- (57) S.F. Shane, K.W. Kolasinski and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **97**, 1520(1992).
- (58) K.G. Nakamura, H. Kuroki and M. Kitajima, *J. Appl. Phys.* **75**, 4261(1994).
- (59) L.A. DeLuise, *J. Chem. Phys.* **94**, 1528(1991).
- (60) K. Suzuki, K. Ninomiya, S. Nishimatsu and Q. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L373(1986).
- (61) Campos, G.C. Weaver, C.J. Waltman and S.R. Leone, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10** 2217(1992).
- (62) Teraoka and I. Nishiyama, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3355(1993).
- (63) Iseda et al., *MicroProcess Conference.* **3**, 112(1990).
- (64) Eres, D. H. Lowndes and J.Z. Tischle, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1008(1989).
- (65) T. Ohmi, M. Morita, G. Tei, T. Kochi and M. Kosugi, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 3455(1989).
- (66) J. Nishizawa, K. Aoki, S. Suzuki and K. Kikuchi, *J. Cryst. Growth* **99**, L209(1991).

第2章 ガス - 表面反応

2.1. はじめに

表面におけるガス分子の反応を制御するためには、吸着・解離・反応と言った素過程のダイナミクスを解明する必要がある。気相中で起こる反応は、量子化学計算や分子衝突実験などによりそのダイナミクスは解明されてきている¹⁾。しかし、表面で起こる反応は表面と言う巨大な熱浴があるために反応によって励起された量子状態が短時間の間に緩和される。このため、励起状態の観測が困難であり、表面反応のダイナミクスはあまり解明されていなかった。近年、超高真空技術やレーザー技術などの著しい進歩により、分子線を用いた表面散乱や脱離分子の振動・回転などの量子状態の直接観測が可能となってきた²⁻⁷⁾。特に、波長可変のレーザーを使った R E M P I (Resonant Multi-Photon Ionization) や L I F (Laser Induced Fluorescence) などの高感度な手法が表面から散乱された分子についても適用されるようになり、限られた分子ではあるがその振動・回転などの量子状態が直接観測されるようになってきた。これらの技術では、主に金属表面での単純なガスの散乱のみが取り扱われているが、反応ダイナミクスは徐々に理解され始めている。

一方、シリコンなどの半導体は L S I 産業などで広く利用されており、さまざまな研究が行われている⁸⁾。半導体表面の構造やその表面反応に関する研究は、先端プロセスの開発といった実用的な側面と、自由電子のたくさんある金属表面とは違って分子軌道に強い方向性を有する共有性結合からなる表面での反応という両面から強い関心を持たれ研究が行われ始めた。L S I プロセスでは様々な材料ガスを使用するために、実用的には活性度の高い複雑なガスを用いた実験を行うことが必要である。また、プロセスの行われる条件もプラズマ中や高温中と様々であり、安定なガス分子のみでなくイオンやラジカルも反応に寄与している。

また、半導体の集積度の向上につれてその製造プロセスに要求されている種々の条件も厳しくなり、単純な熱反応で起こるガス-表面反応を利用するだけでなく、イオンやプラズマなどを利用するプロセスの開発が必要となってくる。このような新しいプロセスの開発を表面反応という観点から考えると、表面に入射する粒子の状態を変化させて新しい表面反応を起こすものと考えられる。入射する粒子の運動エネルギーなどの状態は、プラズマプロセスでいえばプラズマ密度や電子温度などのパラメータを変えることによって間接的に制御しており、イオンビームプロセスではイオン種やエネルギーを変えることに対応している。このとき変化する入射粒子の状態には、運動エネルギー・振動・回転エネルギー・電子励起などが考えられる。新しいプロセスを効率良く開発するためには、このような入射粒子状態変化が表面反応にどのように影響を及ぼすかということを知ることが必要である。

ここでは、表面反応の重要な過程である吸着・解離・反応・脱離といった素過程について、表面反応を制御するという観点から述べる。

2.2. 物理吸着と化学吸着過程

吸着した分子が起こす反応は複雑であり、その素過程の解明はいまだ不十分である。分子と表面の相互作用を理解するうえで、Lennard-Jones によって提案された単純なモデル^{9, 10)}は非常に有用である。図2-1にガス分子と基板とのポテンシャルエネルギーを基板からの距離の関数として示す。分子 AB が表面に接近するとまず最初に浅いポテンシャル極小値をとり、その後急激に上昇する。これが分子吸着のポテンシャル曲線である。また、A + B と示したように A と B の個々の原子が独立して基板と近づくと、分子の場合より基板に近いところで強く結合しより深い極小値をとる。

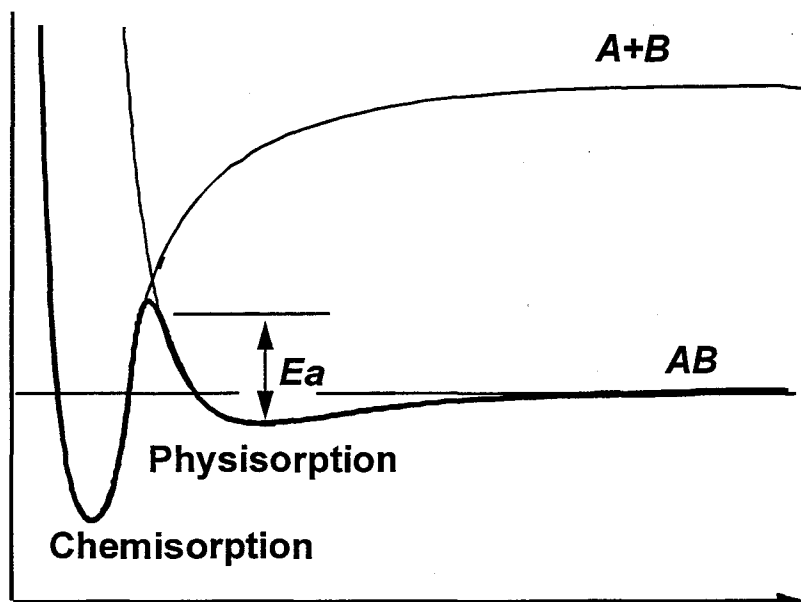
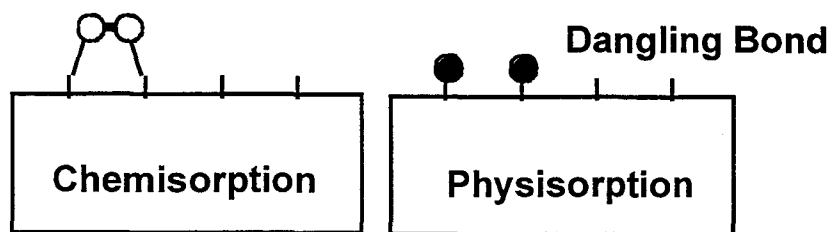
現実のガス分子は図中に太線で示したように、この2つのポテンシャル曲線の小さいほうをとるように表面に近づいていく。この結果、ガス分子が表面に近づいて行くに従い異なった2つの極小値をとることができる。すなわち、ガス分子が表面に近づいていく時には、2つの安定状態がある。表面に近づいたとき最初にとる極小値は、ガス分子のままで安定になりうるので物理吸着状態と呼ばれ、より近づいた状態は A と B が解離して別々に基板と結合するため化学吸着と呼ばれている。表面とガス分子の組み合わせによってはこの2つの状態の間には活性化障壁 E_a があり物理吸着状態から化学吸着状態へ移行するためにはこのバリアを乗り越える必要がある。

図2-2に二原子分子の解離吸着に対する2次元のポテンシャルエネルギー図を示す。この図においては、分子と表面の距離 h と2原子分子の原子間距離 d をパラメータにとっている。この図にも先ほどの1次元の場合と同様に2つの安定点があり、1つは2つの原子間の距離 d が分子とほぼ同じで基板から離れたところにあり、物理吸着状態である。もう1つは2つの原子間距離が伸びて、基板に近いところにある。この状態が化学吸着状態であり、物理吸着から遷移するためには、分子はポテンシャル障壁を乗り越えなければならない。この過程が解離過程であるといえる。また、脱離の場合この逆の経路で反応が進み、分子は気相へ飛びだしていく。実際の反応は、非常に複雑でありこのような単純なモデルで表すことはできないが、このような単純化したモデルでも表面反応を理解するのに役に立つ。

2.3. 表面での化学反応過程

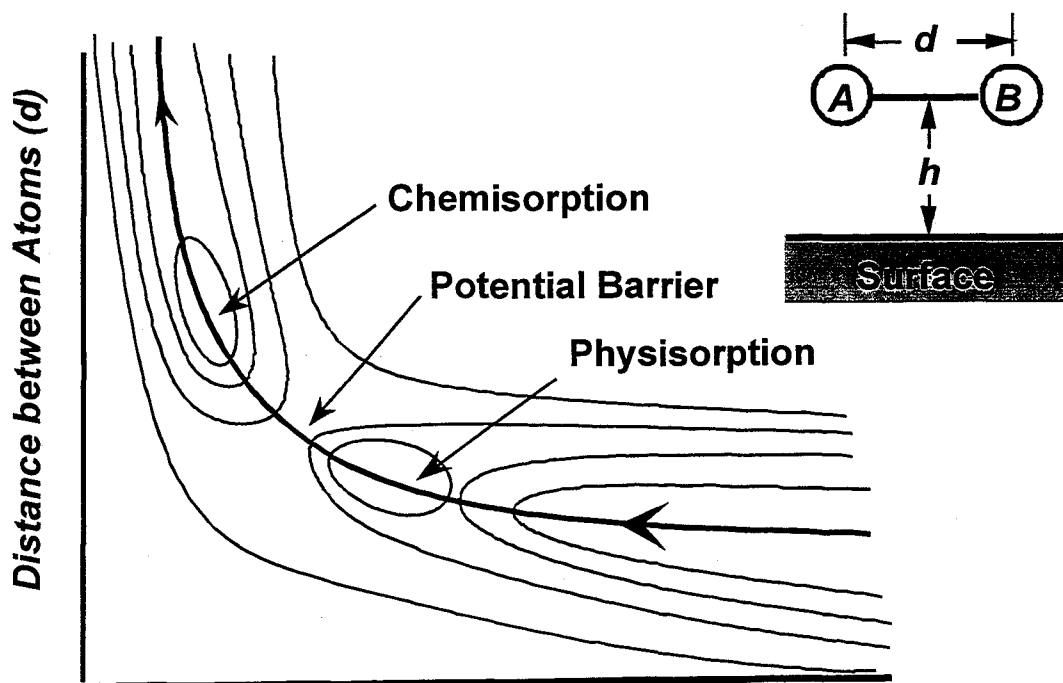
表面で起こる化学反応は、表面の原子や分子と真空中から入射してくる分子とが反応して起こる。このときの反応は、図2-3に示すような2つの反応のタイプに分類されている^{11, 12)}。図2-3の(a)に示すような入射した粒子が表面に一度吸着したあとに反応を起こす場合であり、Langmuir-Hinshelwood 機構と呼ばれる反応である。もう1つは、入射してくる粒子が直接表面で反応を起こす場合であり、Eley-Rideal 機構と呼ばれている。この2つの反応機構の違いは、入射した粒子が基板表面で反応を起こすときまでに入射したエネルギーが緩和したかどうかということである。すなわち、Langmuir-Hinshelwood 機構においては入射した粒子が表面に十分長く滞在して

Adsorbed Molecules



Distance from Surface

図 2-1 物理吸着と化学吸着の 1 次元モデル



Distance from Surface (h)

図 2-2 2 分子原子の吸着ポテンシャル (2 次元モデル)

入射粒子と表面は熱平衡状態になった後に反応を起こすが、Eley-Rideal 機構においては反応する粒子は表面と熱平衡に達する前に反応を起こす。

一般に広く見いだされている表面反応は、表面に吸着した分子・原子同士の反応であり Langmuir-Hinshelwood 機構によるものである¹³⁻¹⁵⁾。この反応の特徴は、吸着分子が基板と熱平衡状態にあるため基板温度に対して非常に敏感な反応であるということである。基板温度に強く依存した反応は、実際のプロセスで用いられている反応にも多く見られている。このような反応系を考える場合の自由度、すなわち表面反応を制御することのできるパラメータは、反応の前駆体である吸着種や吸着状態を変えることである。実際に、プロセスに用いるガスの種類を変えたり組成比を変えることは、表面に存在する反応の前駆体を変えることによって反応の制御を行うことである。

一方、Eley-Rideal 機構で進む反応系は入射粒子の状態が表面で緩和しないために、反応系に入射粒子の状態が直接影響を及ぼす。このため入射する粒子の状態制御が反応を制御するために重要になってくる。また、イオンやプラズマを用いたプロセスでは入射粒子の運動エネルギーや振動・回転状態などを直接変化させることができるので、Eley-Rideal 機構による反応を積極的に活用することができる。しかし、これまでに研究されている反応の中で Eley-Rideal 機構によるものとされている表面反応は少ない。このことは、通常調べられている表面反応は入射粒子の持つエネルギーが非常に低い場合が多いためである。入射エネルギーが高い場合には Eley-Rideal 機構による反応が多く見つかることが期待されている。実際に、数 eV の運動エネルギーを持つ分子線を用いた実験や解離原子を用いた実験で Eley-Rideal 機構とされる報告がなされている^{16, 17)}。

2.4. 表面からの脱離過程

表面からの脱離は吸着現象の裏返しであるので、基本的には図 2-2 に示したようなポテンシャルダイヤグラムで考えることができる。例えば表面で吸着していた原子が再結合し 2 原子分子として表面から脱離していく場合の分子の状態を考える。再結合によりできた分子が表面で物理吸着する状態をとることができるなら、表面から脱離する前に熱的に緩和してしまう。このため、脱離した分子を観察すると表面温度で熱緩和した分子の状態を見ることになる。多くの分子の脱離は、このような熱緩和過程を有しているために脱離分子の角度分布は cosine 則に従い、脱離分子の速度分布や振動回転状態は基板温度を反映したボルツマン分布になっている¹¹⁾。

これまでに、表面の特定の場所からのみ分子が脱離するといった場合には、角度分布が cosine 則からずれるということが報告されている。また、再結合したときに放出された反応エネルギーの一部を脱離分子がもらい、基板温度と著しく異なった速度や振動回転分布を持っている例なども知られており^{2-4, 18-20)}、このような系では、脱離過程を詳細に調べることにより、反応のダイナミクスの解明が行われている。

Surface Reaction Mechanism

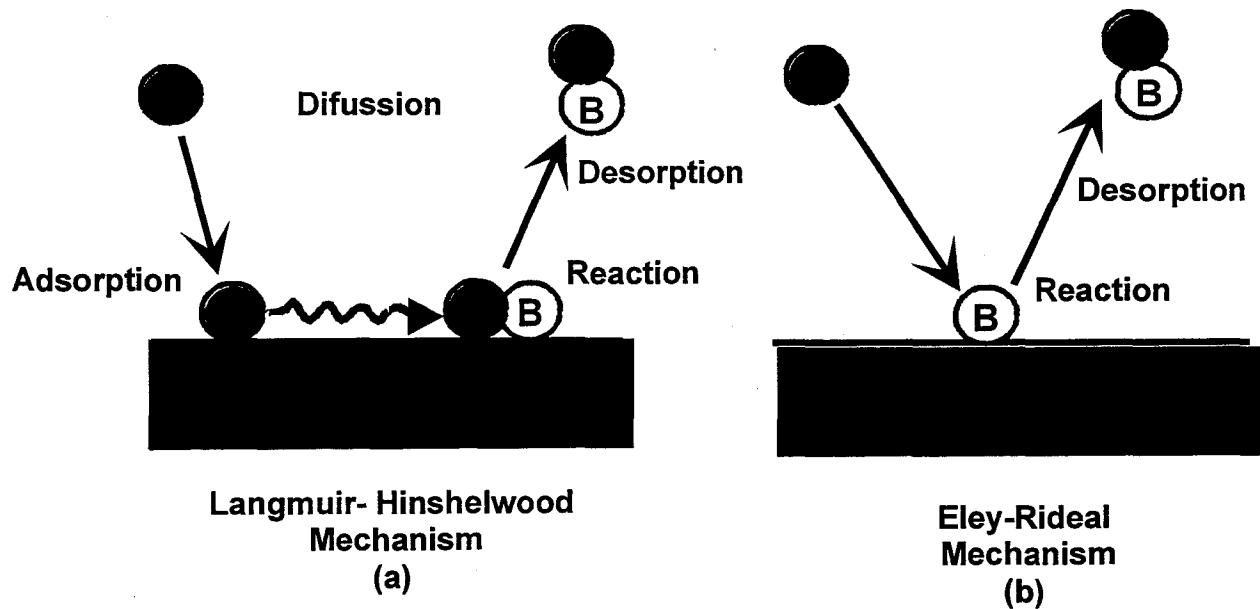
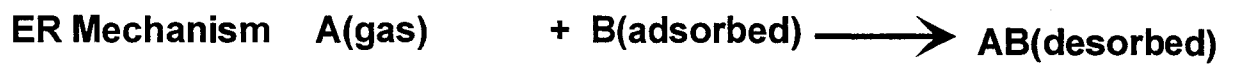
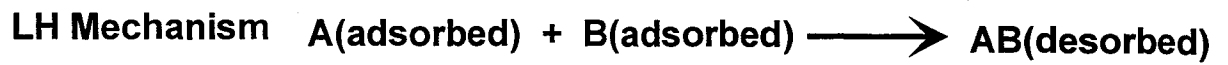
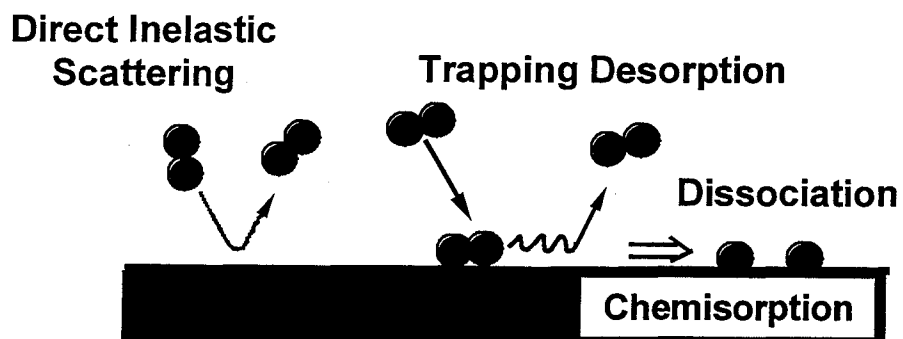
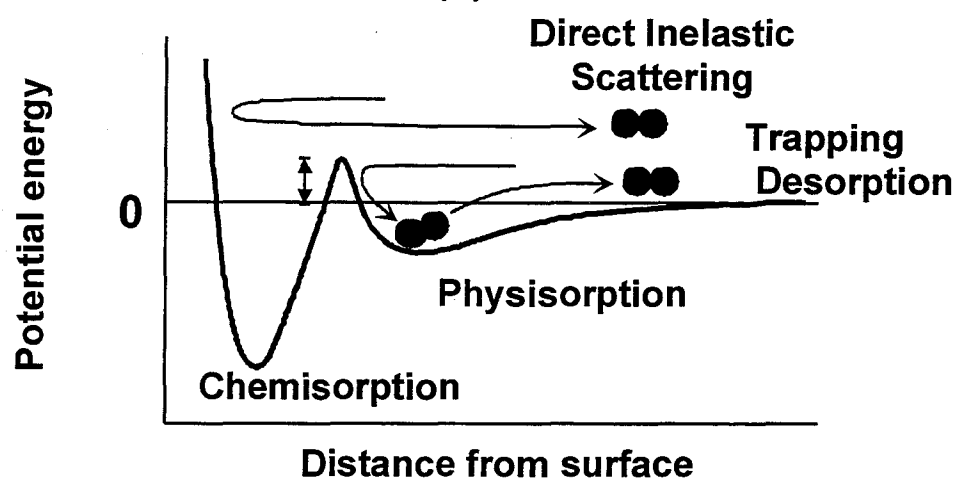


図 2 - 3 表面反応のモデル



(a)



(b)

図 2-4 分子の表面散乱のモデル

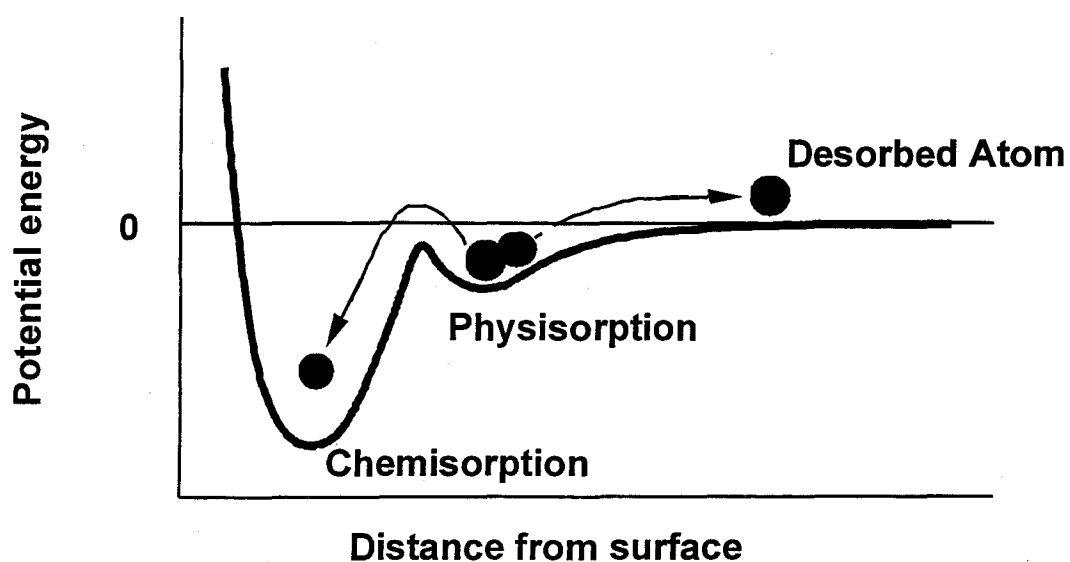


図 2-5 2原子分子のアブストラクションのモデル

最も単純な脱離過程は、入射した分子が解離することなく脱離してくる過程である。これは、違う見方をすると分子の散乱過程ともいえる。図2-4に示すように入射分子の脱離過程は大きく2つに分けられる¹²⁾。1つは入射した分子が表面の物理吸着状態にトラップされた後に熱脱離する過程である。この場合の脱離分子の状態は基板温度を反映している。もう1つの場合は、入射した分子が表面に留まることなく非弾性散乱されてくる場合である。図2-4(b)に示すようなポテンシャルを持つ系であれば、このような脱離が起こるためには入射分子のエネルギーが E_a より高くなければ起こらない。また、この機構で脱離してきた分子は、表面で熱平衡にならないので入射分子の状態を反映したものになる。

このような脱離機構以外にも図2-5に示すような入射した分子が表面で解離して1つの原子は吸着、もう1つの原子は脱離するアブストラクション機構も報告されている²¹⁾。この場合には脱離してきた原子は、もう1つの原子が化学吸着することによって放出するエネルギーを得るので励起された状態で表面から脱離してくる。

実際の表面反応はこのような素過程を経て行われるが、反応速度や反応確率を律速するのがどの場合であるかは反応系によって全く異なっている。しかし、反応の律速過程を知ることによって反応を促進させる、あるいは抑制する方法も開発しやすくなり、反応制御に最も必要なパラメータを知ることが容易になる。

2 章の参考文献

- (1) Molecular Reaction Dynamics[†] edited by R.D. Levine and R.B. Bernstein(Oxford University Press , New York, 1974).
- (2) C.T. Rettner, D.J. Auerbach and H.A. Michelsen, Phys. Rev. Lett.. **68**, 1164(1992).
- (3) H.A. Michelsen, C.T. Rettner and D.J. Auerbach, J. Chem. Phys. **98**, 8239(1993).
- (4) H.A. Michelsen, C.T. Rettner, D.J. Auerbach and R.N. Zare, J. Chem. Phys. **98**, 8294(1993).
- (5) A.W. Kleyn, A.C. Luntz and D.J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **47**, 1169(1981).
- (6) A.W. Kleyn, A.C. Luntz and D.J. Auerbach, Surf. Sci. **117**, 33(1982).
- (7) K.G. Nakamura, H Kuroki and M. Kitajima, J. Appl. Phys. **75**, 4261(1994).
- (8) VLSI Technology[†] edited by S.M.Sze (MaGraw-Hill, 1993).
- (9) J.E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc. **28**, 333(1932).
- (10) J.E. Lennard-Jones and A.F. Devonshire, Nature. **137**, 1069(1936).
- (11) Physics at Surfaces[†] edited by A. Zangwill (Cambridge University Press , New York, 1988).
- (12) Dynamics of Gas-Surface Interactions[†] edited by C.T. Rettner and M.N.R. Ashfold (The Royal Society of Chemistly, Cambrdge 1991).
- (13) J. A. Schwarz and R.J. Madix, Surf. Sci. **46**, 317(1974).
- (14) M.P. D'Evelyn and R.J. Madix, Surf. Sci. Rep. **3**, 413(1984).
- (15) J.A. Barker and D.J. Auerbach, Surf. Sci. Rep. **4**, 1(1985).
- (16) C.T. Rettner and D.J. Auerbach, Science, **263**, 365(1994)
- (17) C.T. Rettner, J. Chem. Phys., **101**, 1529(1994)
- (18) K.W. Kolasinski, S.F. Shane and R.N. Zare, J. Chem. Phys. **96**, 3995(1992)
- (19) S.F. Shane, K.W. Kolasinski and R.N. Zare, J. Chem. Phys. **97**, 1520(1992)
- (20) G. Comsa and R. David, Surf. Sci. Rep. **5**, 145(1985).
- (21) D.P. Pullman, Y.L. Li, J.J. Yang and S.T. Ceyer, Am. Chem. Soc. **204**, 2331(1992).

第3章 実験装置と測定方法

3.1. はじめに

半導体表面で起こるガス-表面反応を理解するためには、酸化などが起こり表面状態の変化しやすい半導体表面を維持できる清浄度の高い環境で評価を行うことが必要である。表面の原子数は、例えば Si(100) 面の場合には、 $3.8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ でありバルク分析で用いられる原子数に比べて少ないために高感度測定手法が必須である。また、半導体プロセスで使用されている反応性の高いガスを装置内で扱えることが求められている。これらの条件を満たす装置を開発することが、半導体で用いられている様々なプロセスの表面反応を解明するために不可欠である。

表面の反応を理解するためには、表面の組成や構造だけでなく結合状態を知ることが重要である。表面での結合状態を測定することによって、ガス分子の解離が起きているかどうかということや表面で形成された反応層の状態についても知ることができる。光電子分光法は高感度の表面分析手法として広く用いられている^{1,2)}。この手法は、定量的な組成分析が可能であるだけでなく、結合状態についても知見を得ることが可能である。ここでは、光電子分光法を更に高感度にするために入射 X 線の波長を最適化し、従来のものに比べて1桁近く表面感度を高くした軟 X 線光電子分光装置を開発した。

また、表面反応過程を知るためには表面状態の観察だけでは不十分であり、未反応の入射分子や脱離していく表面反応生成物種やその状態を知ることが重要である。このためには、制御された分子ビームを供給し脱離種を高感度に測定できる装置が必要になってくる。特に半導体表面での反応を調べる場合には、単純なガスだけでなく様々な反応性の高いガスでも調べられる手法が不可欠である。分子線散乱法³⁻⁵⁾は、質量分析器を使用するためどのようなガスでも検出することができる。また、指向性の高いビームとしてガスを局所的に導入するため、反応性の高いガス（例えばハロゲン分子）を容易に超高真空中で使用することができる。このように分子線散乱法は、半導体プロセスで関心が持たれている様々なガスについての表面反応を調べることができるので、半導体表面反応を解明するためには強力な手法であるといえる。このような特色を有する分子線散乱法を取り上げ、半導体プロセスで使用する様々なガスが取り扱えるような分子線散乱装置を新たに開発した。

更に進んで表面反応過程を知るためには、測定に数分掛かるような測定方法では不十分であり、反応過程を動的に測定をすることが不可欠である。このためには、表面分析手法の時間分解能を向上させmsからpsの時間刻みで測定することが必要である。特に、表面反応のダイナミクスを解明するためには1つの素反応に必要な時間すなわちpsからfsの時間分解能を持って反応を追跡することが必要である。しかし、現在の実験技術では限られた系でしかこのような研究は行われておらず⁶⁾、これからの課題であるといえる。分子線散乱法は、sub-ms程度の時間分解能で表面反応を追跡することのできる手法であるが、様々な工夫を凝らすことによって、表面でpsの時間ス

ケールで起こる入射分子の緩和過程を知ることが可能である。本研究では、分子線散乱法を使って吸着・散乱のダイナミクスを調べた。

3.2. 光電子分光法の原理

光電子分光法は物質の電子状態を直接観察できる手法として多く利用されているが、特に固体表面の評価法として有効である。しかし、光電子分光法を用いて半導体表面の反応を調べるためには、Mg や Al の K α 線を励起光源として用いた場合、表面の深い所からも光電子が飛び出してくるため表面の情報を得るには問題点があった。

固体表面から電子が脱出する深さは、図 3-1 のように電子の運動エネルギーに大きく依存し、物質にはあまり依存しない⁷⁾。このため、高い表面感度で光電子分光法を行うには、表面から光電子が脱出する深さが最小となるように光電子の運動エネルギーを数十 eV にする必要がある。励起光源のエネルギー $h\nu$ と光電子の運動エネルギー E_{Kinetic} との関係は

$$E_{\text{Kinetic}} = h\nu - E_{\text{Bind}} \quad (3-1)$$

となっている。ここで E_{Bind} は光電子を放出した準位の結合エネルギーである。

この式からわかるように励起光源のエネルギーを変えることにより光電子の運動エネルギーを自由に変化させることができるので、表面感度を最大にするように最適化できる。

図 3-2 に種々の光源の波長とエネルギーを示す。Mg K α 線 (1253.6eV) を励起光源として用いる通常の光電子分光法では、表面から放出される光電子の運動エネルギーが千数百 eV になり、表面数 nm の範囲から放出された光電子を観測するので、表面に敏感な計測ができない。光電子の脱出深さは、その運動エネルギーが数十 eV で最小となるので、例えば Si2p を用いてシリコン表面を高い表面感度で調べるには百数十 eV のエネルギーを持つ軟 X 線を用いて光電子を励起することが必要である⁸⁾。

しかし、この範囲のエネルギーを持つ軟 X 線を放出する光源はシンクロトロン放射光を除いて一般的ではなかった。放射光を用いれば、種々の波長を選択できるが、簡便性やマシンタイムといった問題も多く、in house で利用できる光源が求められていた。遷移金属をターゲットとして用いて、その特性 X 線である M ζ 線⁹⁾ を用いると数百 eV のエネルギーを持つ線源として利用できる。

本研究では、151.4eV のエネルギーを持つ Zr M ζ 線を発生する励起光源を開発し、これを用いた光電子分光法によってシリコンの表面を評価した。

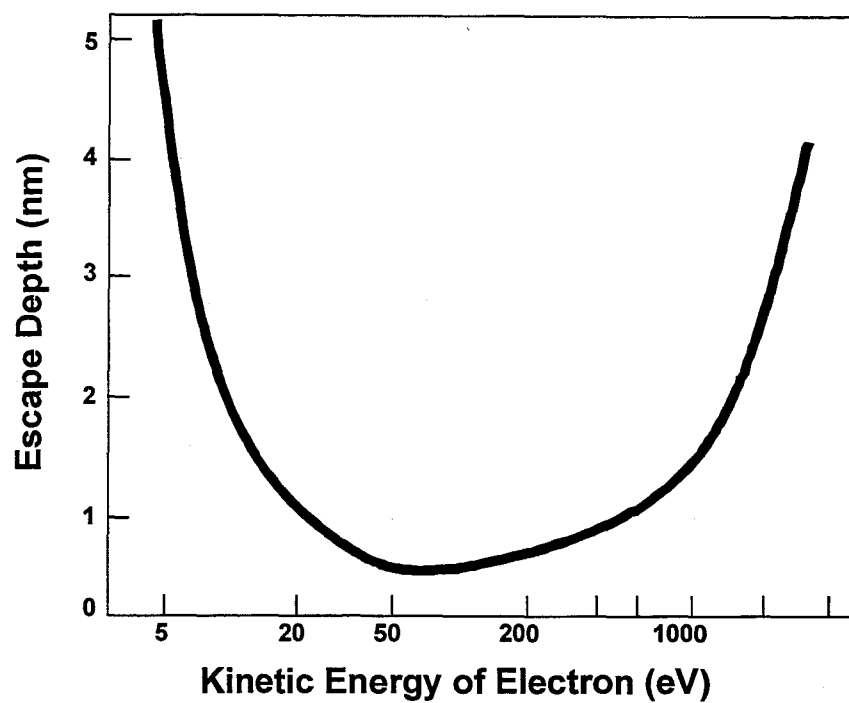


図 3-1 固体表面から脱出する電子のエネルギーと脱出深さの関係

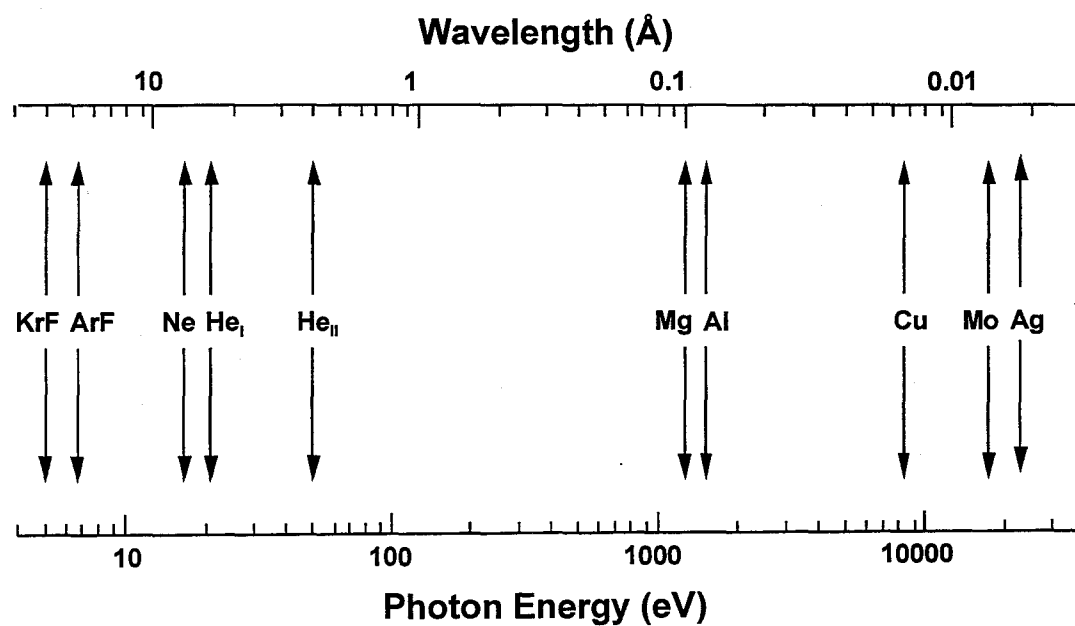


図 3-2 種々の光源の波長とそのエネルギーの関係

3.3. 分子線散乱法

3.3.1 分子線を利用した研究

分子線を利用した研究としては、de Broglie 波の存在を明らかにするために 1930 年ごろ Stern ら¹⁰⁾ によってアルカリハライド表面での分子線の回折現象を観測した有名な実験がある。しかし、当時の技術では実験が非常に困難であったため、その後しばらくは分子線の利用は顧みられなかった。1960 年代になり真空技術の進歩とともに分子線の利用が盛んになり、分子線交差法という手法が開発された¹¹⁾。Y. Lee ら^{12, 13)} は、この手法を用いガスの衝突によって起こる気相反応を State-State に追跡し、化学反応の素過程を明らかにした。また、その後のレーザ技術の進歩と相まって気相中の化学反応を詳細に調べることが可能となり、分子衝突によって起こる反応の素過程が解明された。

一方、He の分子線を用いた表面の回折実験¹⁴⁻¹⁶⁾ が金属や半導体など種々の表面で行われるようになり、分子線技術の表面物理への適用が試みられた¹⁷⁻²⁰⁾。一方、表面反応を解析するために変調分子線を利用した手法が開発され^{21, 22)}、主に触媒作用の解明といった観点から金属表面での様々な表面反応が調べられた。半導体表面への適用はごく最近になって行われるようになったが、まだまだ研究が進んでおらず今後の発展が期待されている。

3.3.2 分子線散乱法の原理

ここでは、反応性散乱を調べるための分子線散乱法の原理とその特徴について簡単に述べる。分子線散乱法とは図 3-3 に示すように分子線を基板に入射し、表面から脱離してくる反応生成物、および未反応の入射分子の角度分布・速度分布、および内部の回転や振動分布を測定することにより、反応過程の解析を行うものである。また、分子の検出に質量分析器を用いることによって、反応生成物種を決定することができる。更に、入射分子線をチョッパで変調し脱離物の時間分布を調べることによって、吸着・脱離など反応の動的過程を解析することができる。

図 3-4 -(a) に示すように Ertl は²³⁾、Pd(111) 表面から散乱されてくる種々のガスを例にとり、ガス分子と表面との相互作用によって散乱分子の角度分布がどのようになるかを分類している。

- (1) 弾性散乱： He のように鏡面反射方向に狭い角度分布を持っており、回折を起こすタイプの散乱である。
- (2) 直接非弾性散乱： O₂ のようにエネルギーの移行を伴う散乱であるがその角度分布は鏡面反射方向に少し広がっている。
- (3) 捕獲散乱： CO のように表面に一度捕獲された後、表面から脱離していく。入射方向に関係なくコサイン則に近い角度分布を持つ。
- (4) 反応性散乱： 表面で CO と O₂ (入射分子線) が反応して CO₂ を生成し脱離していく。(3) と同様コサイン則に近い角度分布を持つ。

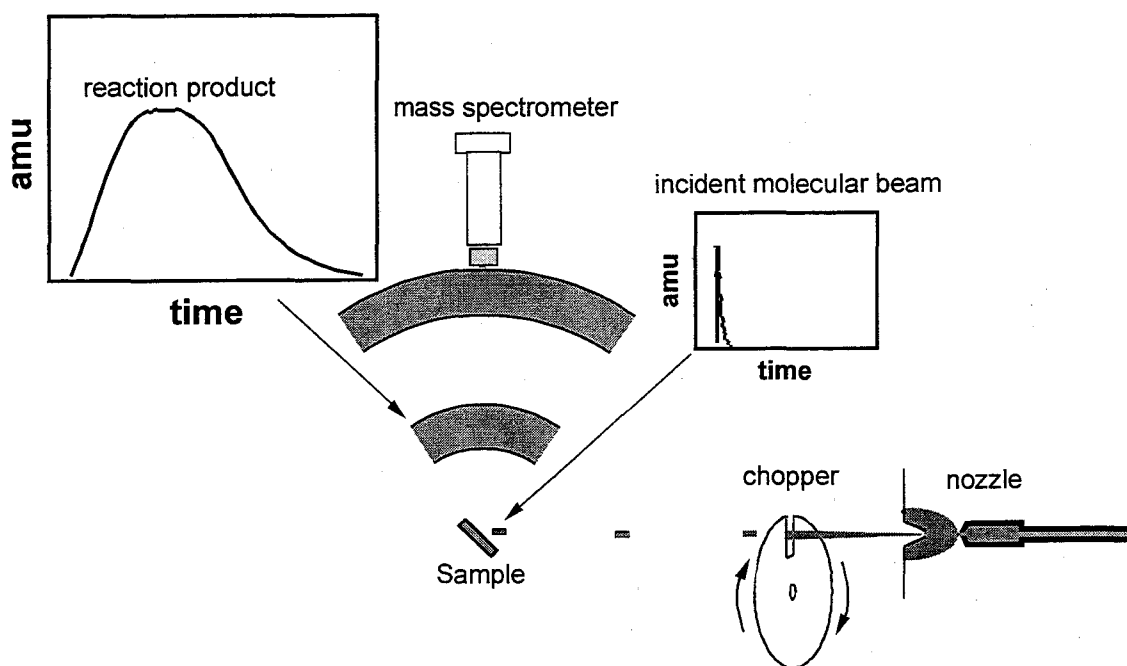


図 3 - 3 分子線散乱法の原理とその特徴

半導体プロセスで用いているガス分子は表面で図 3-4-(a)-(4) のように表面で反応を起こし脱離していく散乱過程を有するものが用いられている。図 3-4-(b) にパルス分子線を試料に入射したときに、反応過程に対する反応生成物の時間分布の変化を、単純反応・直列反応・並列反応の場合について示す。

ここでいう単純反応というのは 1 つの律速過程を持つ場合であり、分子線をパルスのように照射すると脱離物の強度は急峻に立ち上がり、その後単調に減少していく。減少の関数は、反応次数とその速度定数 k で決まるものである。

k_1, k_2 の異なった反応速度定数を持つ直列反応の場合には、立ち上がりの部分が緩やかなピークを持つ関数になる。パルスが緩やかに立ち上がるのは、パルスを入射した直後は脱離の前駆体である反応中間体の濃度が増加することによって、脱離量が緩やかに増加するためである。通常の化学反応は多段の反応であり、個々の反応にかかる時間は ps のオーダーである。分子線散乱法の時間分解能は高々 μs のオーダーであり、反応の時間を直接測定することはできない。しかし、比較的安定な反応中間体を持つ場合には、このような直列反応が観測される。

並列反応の場合には、急峻に立ち上がったのち異なった 2 つの反応速度定数 k_1, k_2 を持って減少する 2 つの減少関数の和となる。しかし、2 つの反応が相互作用を持つとするとこのような単純な関数にならない。

分子線散乱装置を用いて、種々の分子線を用いた散乱実験を行った。分子線を照射しながら基板温度を変えて散乱分子のマスペクトルを測定し、反応生成物種やその強度変化を調べた。また、電子衝撃電圧を変化させ、四重極質量分析器のイオン源でのクラッキングの影響を抑えている。

矩形波や短パルス ($100 \mu s$) に変調した分子線を照射し、反応生成物や散乱分子線の時間分布を測定した。散乱されてくる分子の時間分布は (3-2) 式のように表すことができる²⁴⁾。

$$P(t) = \int H(t') \cdot I(t-t') dt \quad (3-2)$$

ここで、 $P(t)$ は、散乱分子の時間分布、 $H(t)$ は反応系の応答関数、 $I(t)$ は入射分子線の時間分布を表している。

測定された時間分布をコンピュータによる非線形最小二乗フィッティングやフーリエ変換などを使って解析し、反応確率や速度定数などを求めた。

3.4. 昇温脱離法

昇温脱離法は、TPD (Temperature-Programmed Desorption) と呼ばれ表面反応の研究には古くより用いられてきた手法である²⁵⁻²⁸⁾。この手法は、分子が吸着している表面を昇温し脱離してくる分子を測定することにより、吸着状態に関する知見を得ようというものである。脱離してくる分子の強度スペクトルを解析することによ

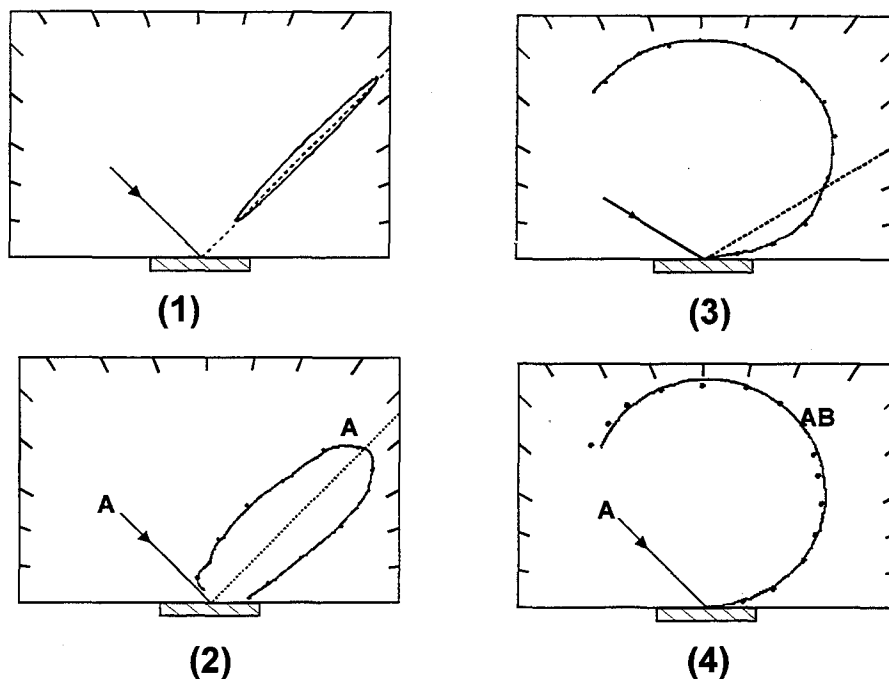


図 3-4-(a) 異なる表面相互作用による散乱分子の角度分布

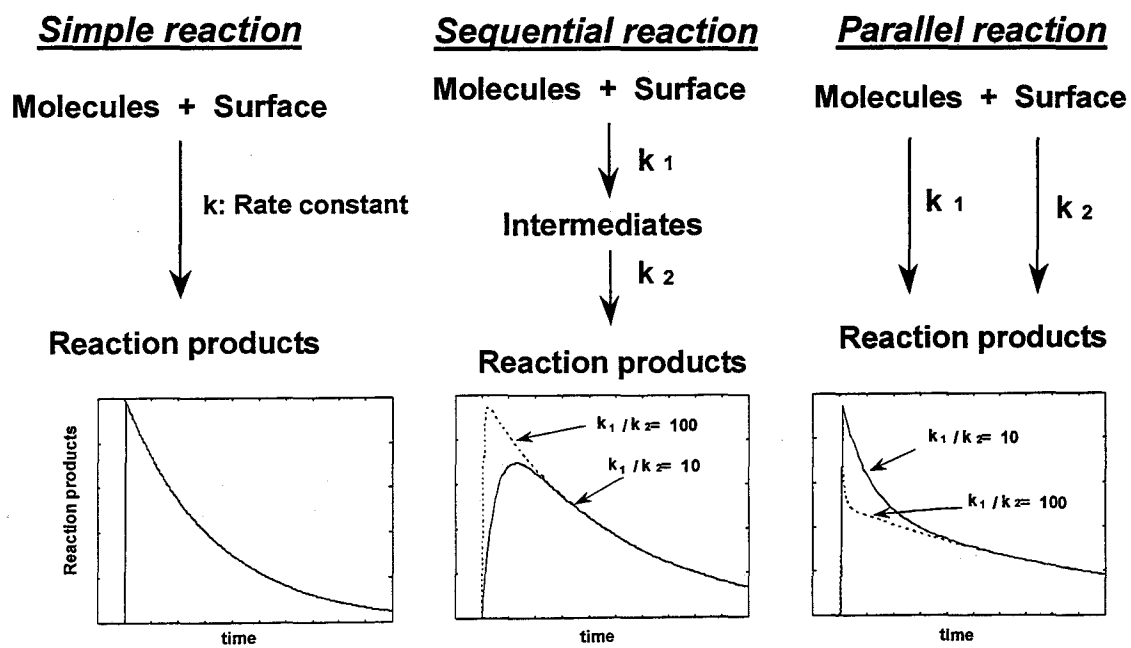


図 3-4-(b) 単純・直列・並列反応による生成物の時間分布

り、脱離過程の詳細を知ることができる。表面にいる分子の脱離レートは、簡単には(3-3)式の様な Polanyi-Wigner の式で表すことができる。

$$DR = \nu \cdot \theta^n \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (3-3)$$

ここで θ は表面被覆率、 ν は頻度因子、 n は反応次数、 E_a は活性化エネルギーである。

TPD スペクトルの解析手法は、Redhead²⁷⁾ によって提案されたピーク温度を用いる方法など様々な手法が提案されている。我々は、Taylor らによって提案された手法²⁵⁾を採用しスペクトルの解析を行い、活性化エネルギー・反応次数などのパラメータを得た。また、ここで述べたような一定速度で試料を昇温する手法以外にも、等温脱離スペクトル法 (Isothermal Desorption Spectroscopy) と呼ばれる手法がある²⁸⁾。この方法では、分子を一定量吸着させた表面をステップ関数的に所定温度まで昇温させたのち、一定温度に試料温度を保ち脱離速度の時間変化を調べる。この手法を使うことによって反応機構に関する情報を得ることができる。

本研究では、上記の分子線散乱装置を用いて TPD スペクトルも合わせて測定している。ガスの吸着に分子線を使い吸着領域を限定することによって、スペクトルを歪ませる原因となる試料のエッジの影響や昇温時の試料温度の不均一性などの問題を取り除き、良好なスペクトルを得ている。

3.5. 実験装置

3.5.1. 軟 X 線光電子分光装置

3.5.1.1. 装置構成

図3-5に本研究で用いた軟 X 線光電子分光装置の概略図を示す。ロードロックを有する超高真空装置に 1200 °C まで昇温できる基板加熱機構と RHEED、AES および光電子分光装置を取り付けた。また、様々なガスを高圧下で (10Torr 程度まで) 暴露可能なチャンバーも付加し、半導体プロセスで使用される腐食性の高いガスの吸着した表面も評価できるようにした。

この装置の X 線源を改良して Zr $M\zeta$ (151.4eV) 線と Mg $K\alpha$ 線 (1253.6eV) の両方が取り出せるようにした。Zr $M\zeta$ 線は、波長が長いために通常の Al 膜の窓材が使用できないので、窓なし構造に変更した。また、Zr $M\zeta$ 線で励起され飛び出してくる Si2p 光電子の運動エネルギーが低いので、高感度化のため基板にバイアス数十 V をかけた。これらの2種類の X 線を使うことにより表面感度の高い測定と様々な吸着種の定量測定、およびその吸着状態の測定が同時に行えるようになった。

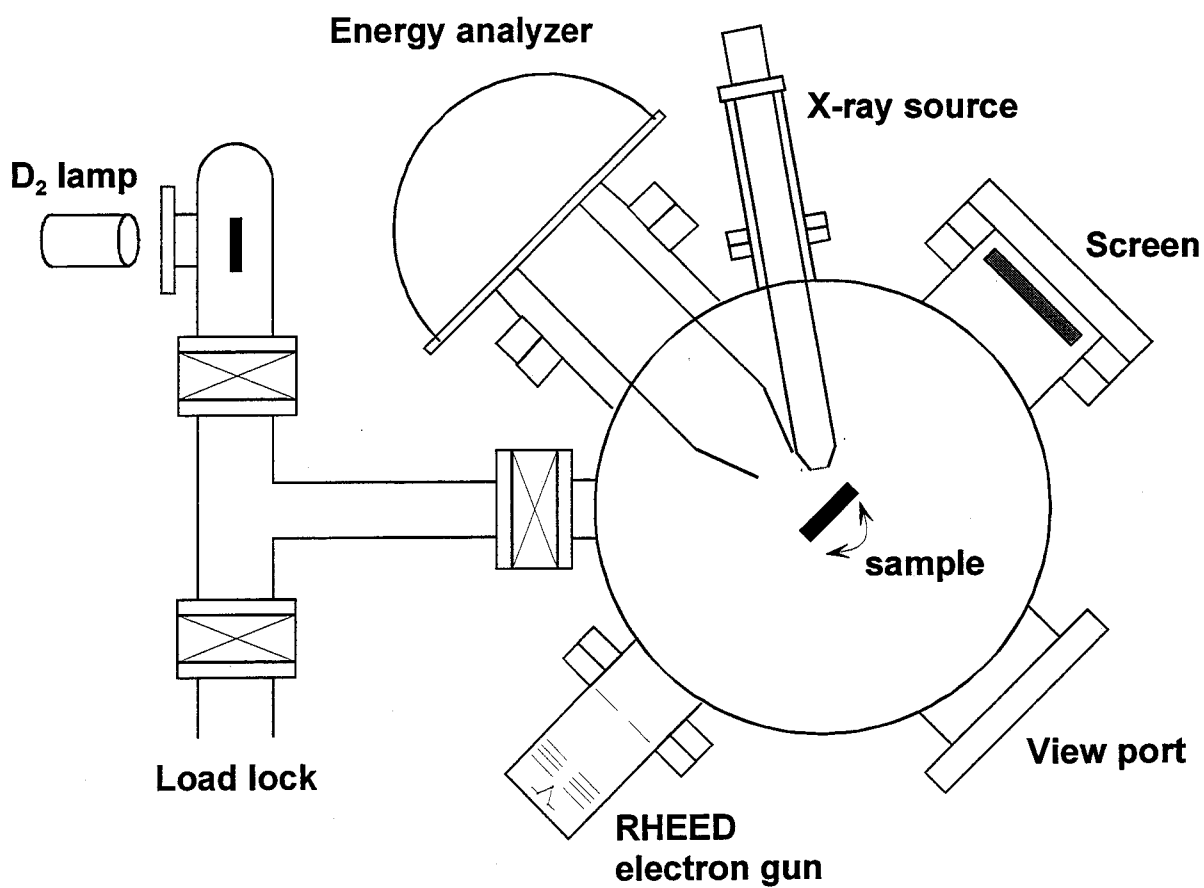


図 3 - 5 軟X線光電子分光装置の概略図

光電子のエネルギー測定には、100mmの半球型アナライザを用いた。また、得られたスペクトルは、スムージングとバックグラウンド除去などを行い、最小二乗法によって波形分離処理も行うことができる。

3.5.1.2. ZrM ζ 線励起光電子分光法の感度

Si(111) または (100) ウェハ (抵抗率数 Ωcm , 0°off) を RCA 処理し、弗酸ディップの後、塩酸・過酸化水素処理を施して約 10\AA の酸化膜を表面に形成した。このシリコンウェハ²⁹⁾ を試料として用い、励起光源のエネルギーを変えて Si2p の内殻準位を測定した。図 3-6-(a) は Zr M ζ (151.4eV) 線で励起したスペクトル、図 3-6-(b) は一般に用いられている Mg K α 線 (1253.6eV) で励起した光電子スペクトルである。100eV 付近のピークは下地のシリコンウェハによるものであり、104eV 付近のピークは表面の酸化膜によるケミカルシフトである⁸⁾。基板シリコンによるピーク強度 I_{Si} と表面酸化膜によるピーク強度 I_{SiO_2} の比 ($R=I_{\text{SiO}_2}/I_{\text{Si}}$) によって表面感度を表すと、Zr M ζ 線で励起した場合、ピーク強度比 R_{Zr} は 2 であり、Mg K α 線で励起した場合の強度比 R_{Mg} は 0.2 となり、Zr M ζ 線で励起することによって表面感度が 10 倍高くなっていることがわかる。

これは、光電子の運動エネルギーによる脱出深さの違いによって説明できる。Zr を用いた場合には、Si2p より放出される光電子の運動エネルギーは 50eV であり、図 3-1 より脱出深さは 0.5nm となるが Mg を用いた場合には運動エネルギーは 1150eV となり脱出深さは 2nm となる。光電子の強度を (3-4) 式で表すと強度比 R は (3-5) 式で表される。ここで σ は光電子放出断面積であり λ は光電子の脱出深さ、 d は酸化膜の膜厚、 n_1, n_2 はそれぞれ酸化膜、基板の原子密度である。

$$I \propto \int_0^\infty \sigma \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) dz \quad (3-4)$$

$$R = \frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \frac{n_1}{n_2} \left[\exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) - 1 \right] \quad (3-5)$$

ここで、酸化したシリコンからの光電子放出断面積 σ_1 と酸化していないシリコンからの光電子放出断面積 σ_2 の比 σ_1/σ_2 が、入射 X 線の波長に依存しないとすると Mg と Zr で励起した場合の強度比を R_{Mg} と R_{Zr} とすると $R_{\text{Mg}}/R_{\text{Zr}}$ は (3-6) 式のように表せる。

$$\frac{R_{\text{Zr}}}{R_{\text{Mg}}} = \frac{\exp(d/\lambda_1) - 1}{\exp(d/\lambda_2) - 1} \quad (3-6)$$

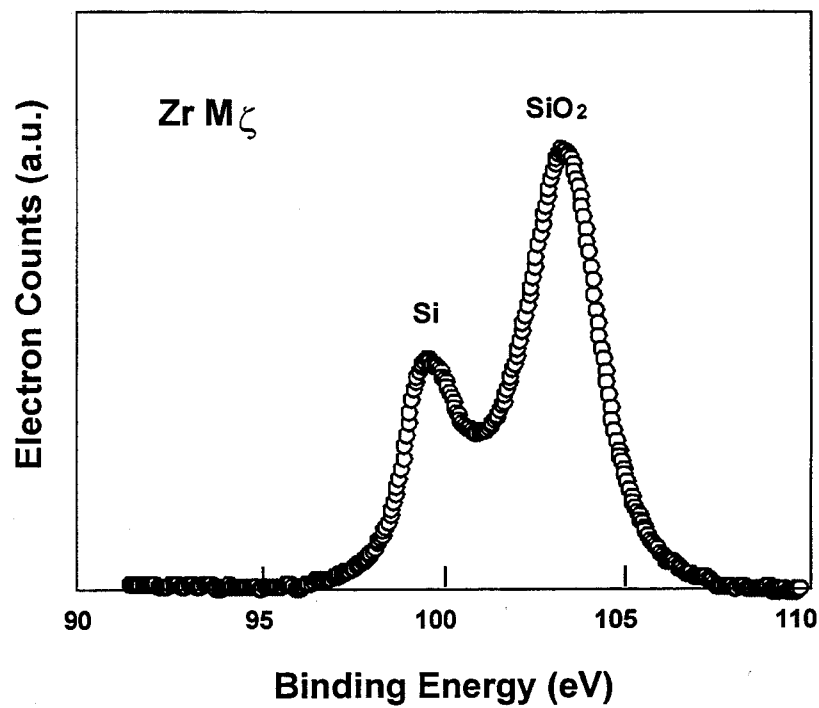


図 3 - 6 - (a) Zr $M\zeta$ (151.4eV) 線で励起したSi2pスペクトル

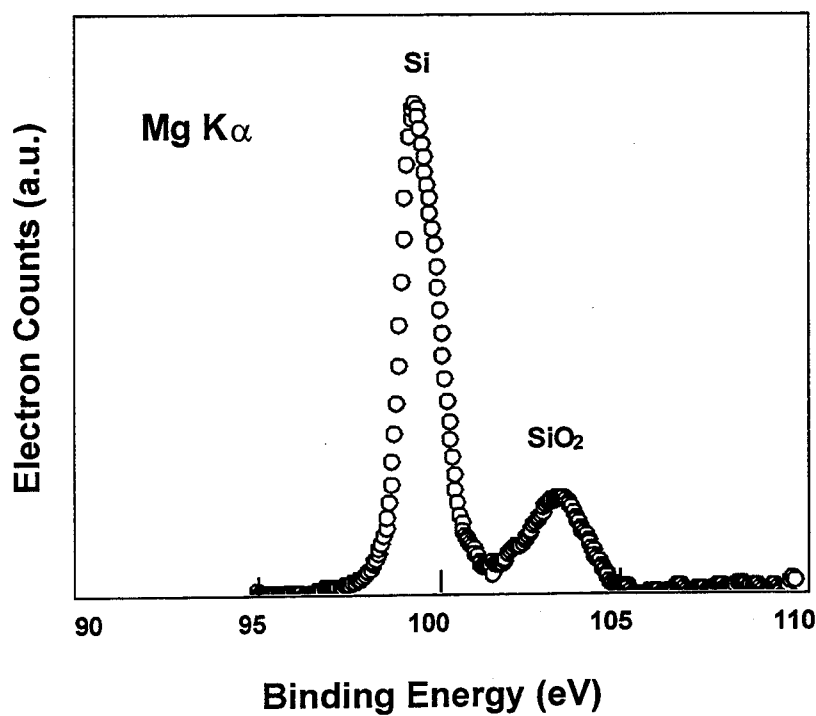


図 3 - 6 - (b) Mg $K\alpha$ 線 (1253.6eV) で励起したSi2pスペクトル

ここで λ_1 , λ_2 はZrとMgで励起した場合のSi2pの光電子の脱出深さである。今回の測定条件で計算すると R_{Mg}/R_{Zr} は9.3となり、実験結果で得られた値の10倍と良い一致を示している。

このようにZr Mg線を用いて励起光源のエネルギーを最適化し、光電子の脱出深さを0.5nmとすることにより、従来の線源に比べて10倍の表面感度を達成することが可能となった。

3.5.1.3. シリコン清浄表面と水素吸着面

Si(100) ウェハ (抵抗率数 $\Omega \cdot \text{cm}$, 0°off) を RCA 処理し、弗酸ディップの後、塩酸・過酸化水素処理をした試料を超高真空中 ($<1 \times 10^{-8} \text{Pa}$) で 1000 °C に加熱して清浄表面を出し、RHEED とオージェ電子分光法により清浄表面の確認を行った。この試料に室温で H_2 ガス (99.9999%) を導入し吸着させた³⁰⁻³³⁾。 H_2 ガスは、加熱した W フィラメントによって原子状の水素に解離させて吸着させた。このようにして形成した Si(100) 2×1 表面に水素を吸着させた Si(100)::2H 1×1 表面を軟 X 線光電子分光法を使って調べた。水素吸着面は、清浄表面の上に W フィラメントで原子状に解離させた水素を 10000L (1L = $1 \times 10^{-6} \text{Torr} \cdot \text{ls}$) 暴露して形成した。図 3-7 に Si(100) 2×1 表面、および Si(100)::2H 1×1 表面の Si2p 光電子スペクトルとその差分スペクトルを示す。この二つの表面は図 3-8 に示すように構造が異なっている³¹⁾。清浄表面に水素が吸着することによりダイマーが壊れて 1×1 表面になり、そのダングリングボンドを水素が終端した構造に変化する。清浄表面でダイマーを組むことによって生じていた Surface Core Level Shift (SCLS) が無くなり³⁴⁾、2つのスペクトルに差が現れたと考えられる。

清浄表面のスペクトルを計算機を用いて波形分離すると図 3-9 のようになり、2つの成分に分離される。エネルギーが高く強度も強い成分がバルクのピークであり、小さな成分が SCLS によるピークである。また、そのエネルギーシフト量は 0.5eV となりシンクロトロン放射光を用いた実験結果³⁴⁾と良く一致している。

このように ZrMg 線を励起光源に用いた in house の光電子分光法によって、初めて Si 清浄表面の SCLS を観測し、SCLS のような表面第一層の現象でも感度良く検出することが可能であることを示した。

3.5.2. 分子線散乱装置

3.5.2.1 分子線源²⁸⁾

分子線を作り出す手法には、大きく分けて2種類ある³⁾。一つは、クヌーセン型とも呼ばれている噴き出し型分子線源である。図 3-10-(a) にこの線源の様子を模式的に示す。(3-7) 式のように、線源内の平均自由行程 λ がスリットの幅 d より大きければ分子流の条件が満たされ噴き出した分子は衝突することなく方向の揃った分子線が得られる。

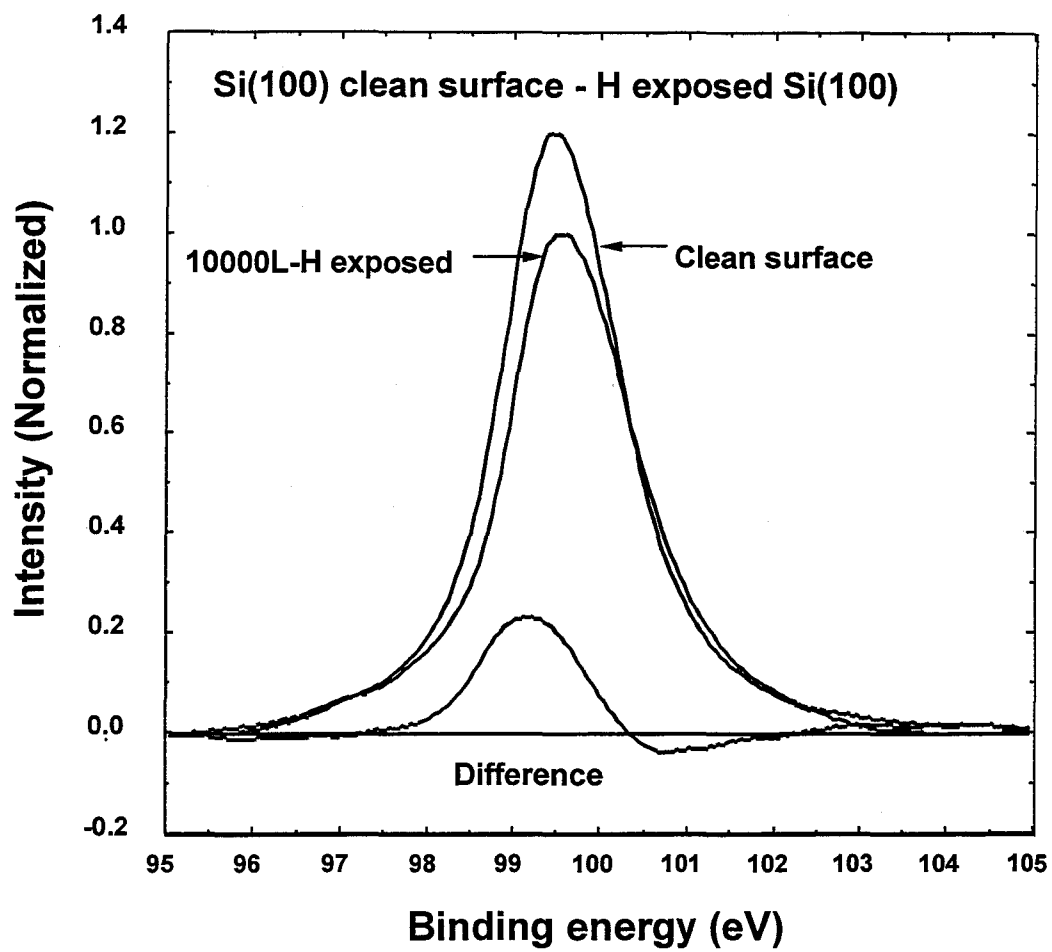


図 3 - 7 Si(100)2x1とSi(100)::2H 1x1表面のSi2pスペクトルと
その差分スペクトル

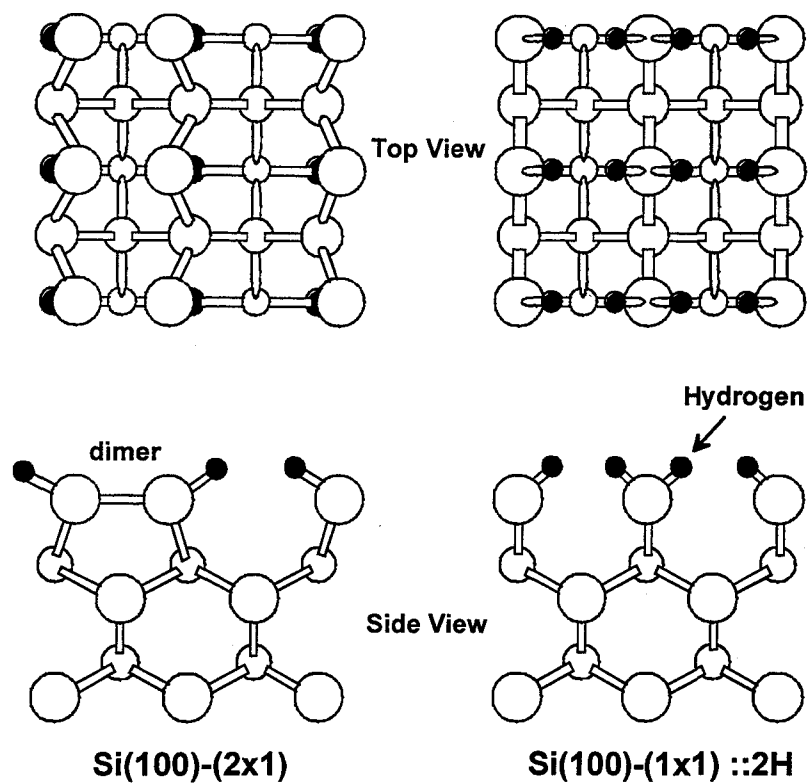


図 3-8 $\text{Si}(100)2\times 1$ と $\text{Si}(100)::2\text{H } 1\times 1$ 表面の原子構造図

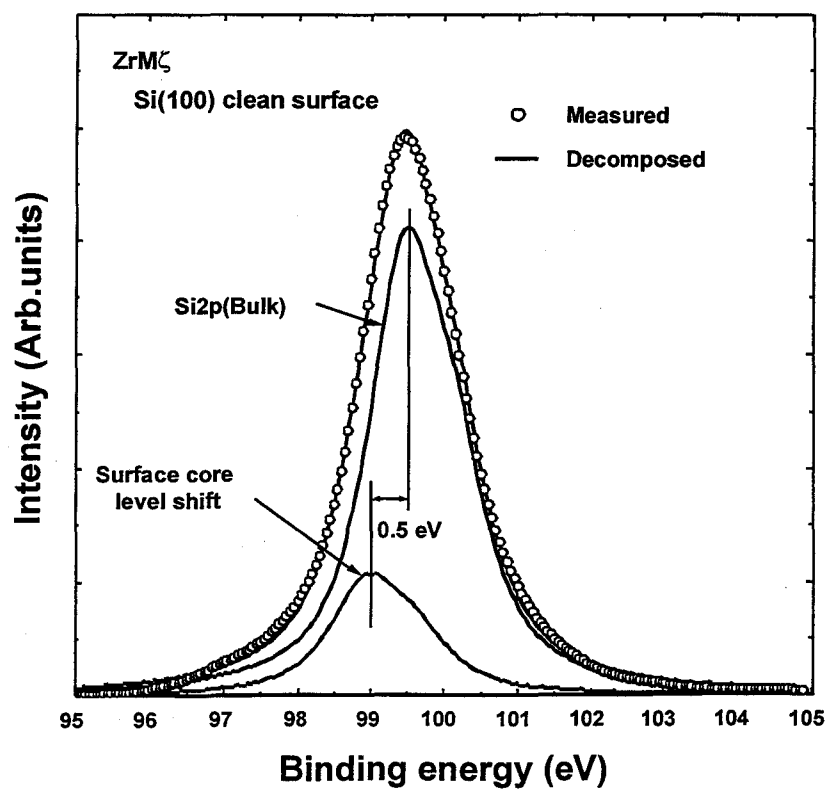


図 3-9 $\text{Si}(100)2\times 1$ 清浄表面の $\text{Si}2\text{p}$ スペクトルとその波形分離スペクトル

$$K_n = \lambda/d > 1$$

(3-7)

K_n はクヌーセン数と呼ばれている。

この型の分子線源は、半導体の分野では MBE 法 (Molecular Beam Epitaxy)³⁵⁾ と呼ばれる結晶成長に用いられている。しかし、この線源の最大強度は 10^{16} molecules/str/s 程度の弱い分子線しか得られず、大強度の分子線を必要とする用途には適していないので、次に述べるようなノズルビーム型の分子線源が広く用いられている。

ノズルビーム型の分子線源は、ノズルより高圧で噴き出した分子をスキマーで切りだしビーム状の分子線を得るものである。図 3-10-(b) にその線源の構造を模式的に示す。ノズルの内圧を数十 Torr 以上に保ち、ノズルの先端の小孔より分子を粘性流で噴き出す。これを鋭角的に尖った円錐上のスキマーで切りだし、分子線を発生させている^{36,37)}。

この分子線源の特徴は、小孔より粘性流で噴き出すためにクヌーセン数 K_n が (3-7) 式の条件を満たす必要がないため、その強度は噴き出し型に較べて 1000 倍以上強い。このため、大強度の分子線を必要とする分野にはこの分子線源が広く用いられている。また、噴き出された分子が断熱膨張のため図 3-11 に示すように速度の広がり狭くなり、前方に鋭い強度分布を持つ。この分子線源の構造は上記のクヌーセン型の分子線源に較べて複雑なうえ、ノズル・スキマー間を排気するために数千 1/s の大きなポンプが必要になる。

この手法によって得られた分子ビームの並進運動エネルギーは、熱エネルギーと同程度であり通常 1 eV 以下であるが、シード法³⁾を用いることにより図 3-12 に示すように数 eV 程度までの高い並進運動エネルギーを持つ分子ビームを得ることができる。シード法とは、He などの軽い気体に重い気体を少量混合して噴き出すことにより、重い気体を軽い気体の並進速度まで加速し高い運動エネルギーを得る手法である。

分子線源と超高真空中に保たれている散乱槽を隔てるためには、差動排気が必要である。最終段のアパチャーを通った分子線は、散乱槽に置かれた試料に照射される。また、分子ビームをモータなどで駆動したチョッパーで変調することによって、パルス分子線を得た。

3.5.2.2 分子線の検出法

分子線散乱法では、表面から飛び出してきた反応生成物及び未反応の入射分子を高感度に捉えることが必要不可欠である。しかし、熱エネルギー領域の分子線は、残留ガスと区別するのが非常に困難であるため、様々な工夫が凝らされている。分子線の検出器は、表面電離計やボロメータ等もあるが、反応性の散乱を調べるためには、散乱分子種の測定ができる質量分析法が便利であるため一般的に用いられている。質量

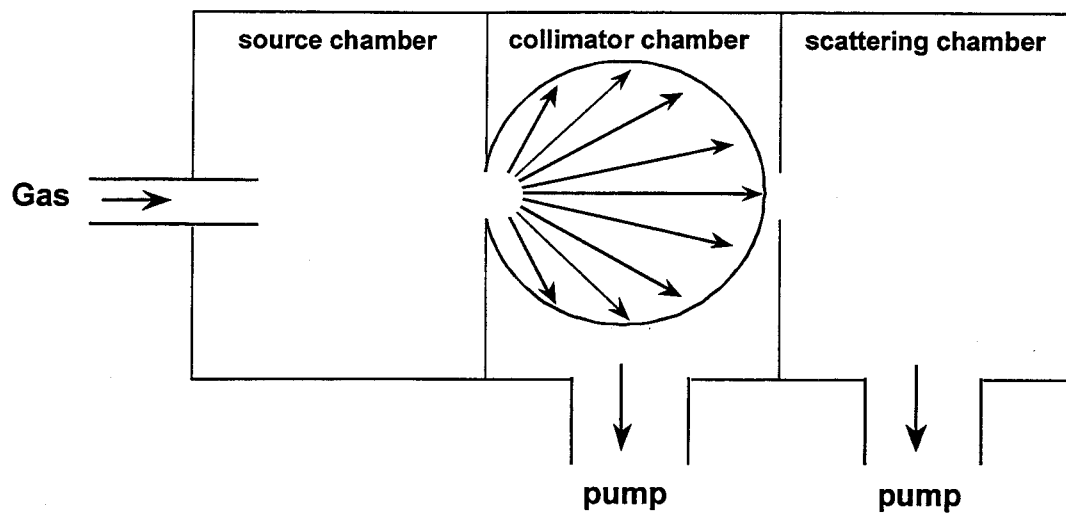


図 3-10-(a) 吹き出し型分子線源（クヌーセン型）の模式図

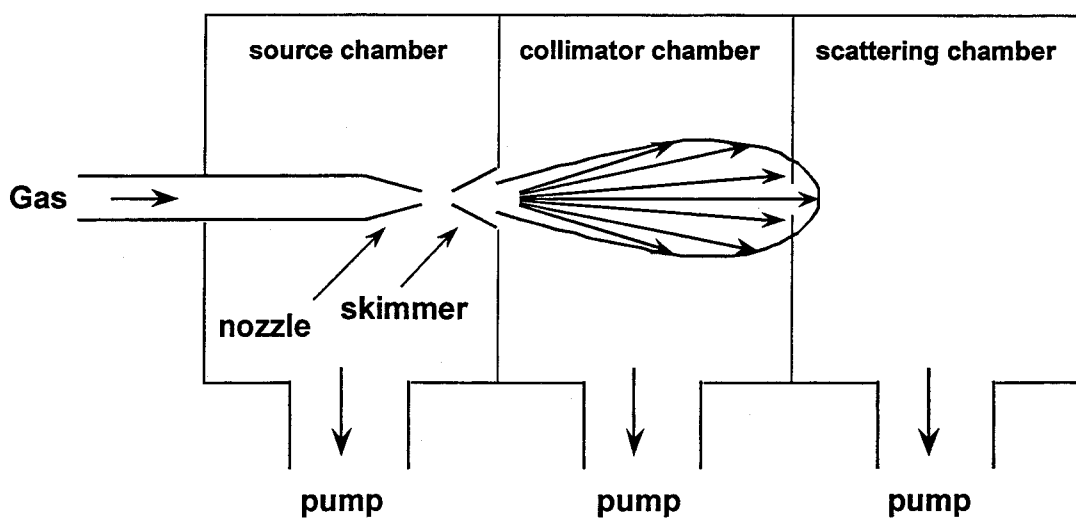


図 3-10-(b) ノズルビーム型分子線源の模式図

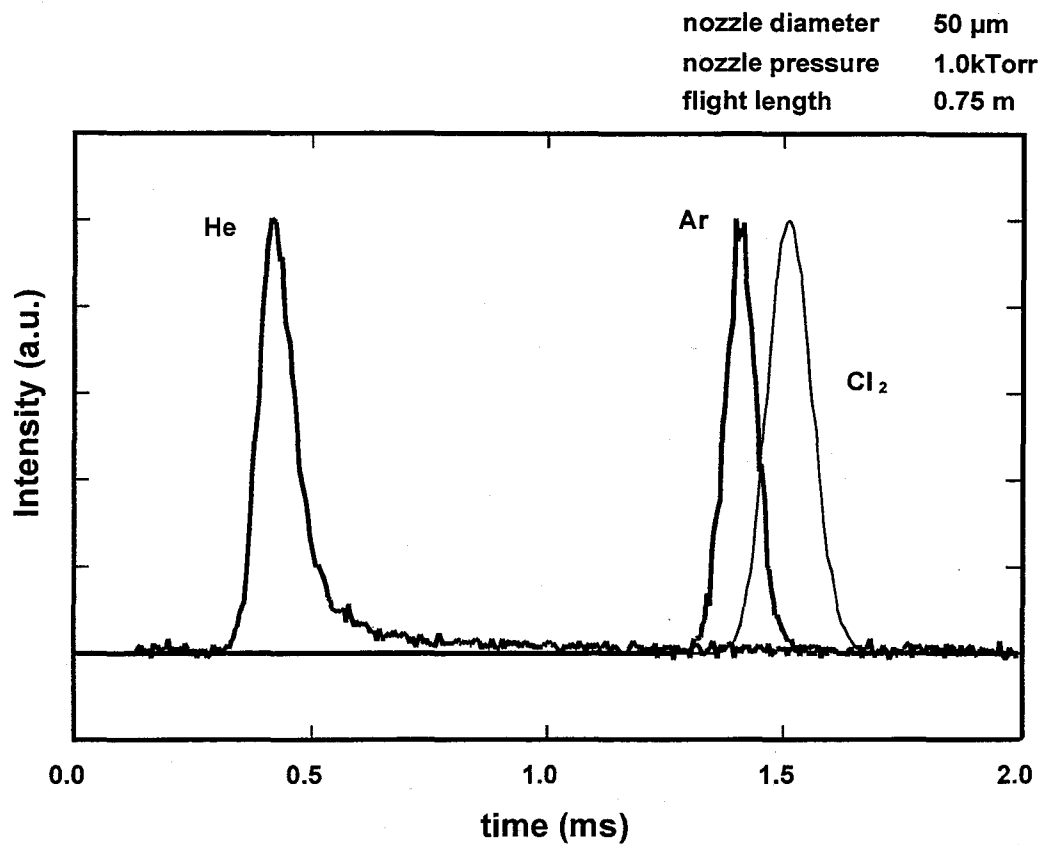


図 3-11 ノズルビーム型分子線源によって作られた分子線の速度分布

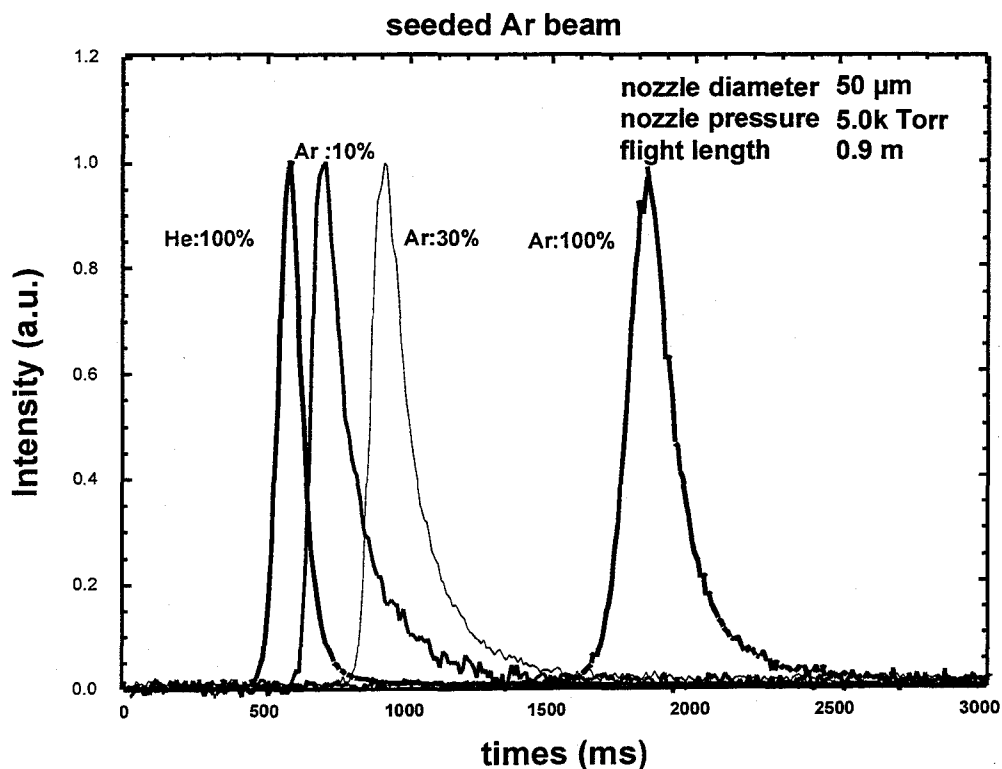


図 3-12 シード法により作り出したAr分子線の並進速度分布

分析法では電子衝撃によってイオン化しているため、ガスのクラッキングがイオン化部で起こる。このため、真の反応生成物を測定するためには、この影響を少なくするために電子衝撃電圧を下げるなどの工夫が必要である。

また、表面から脱離してきたものだけを直接測定するためには、検出器を試料表面に向けて設置しその間にアパチャーを設けることが必要である。検出器のバックグラウンドを下げ壁面における反応の影響を抑えるために、散乱室と分析器全体をクライオシュラウドで囲うなどの工夫を行った。

分子の並進速度を測定するためには、分子の飛行時間を測定する TOF 法 (Time of Flight) が簡便である。図 3-13 にその原理を示す。チョップパでパルス化された分子線を一定距離だけ離れた検出器まで飛行させ、その飛行時間を測定することにより、並進速度を得る。また、TOF スペクトルの分布から速度分布を知ることができるため、衝突によるエネルギーの授受に関する情報も得ることができる。

3.5.2.3. 装置構成

図 3-14 に本研究で使用していた分子線散乱装置²⁰⁾の構成を模式的に示す。大強度の分子線を得るためにノズルビーム型の分子線源を採用しており、ノズルより噴き出されてくる多量の分子を、 $22001/s$ の大排気量のターボ分子ポンプで排気している。使用するガスの圧力に応じて、ノズルは $10\ \mu\text{m}$ から $500\ \mu\text{m}$ 径のものを適宜使用している。ノズルより噴き出した分子線の一部を Ni 製のスキマーで切りだし、大強度の分子線を得ている。

また、ノズルが 1500°C まで加熱できる構造の分子線源も合わせて使用している。分子線の速度は、ノズルの温度を変化させたり、He ガスを原料ガスに混ぜる前述のシード法と組み合わせて数 eV の分子線を作りだしている。発生させた分子線の並進速度およびその分布は、後方に設置してある四重極質量分析器を使い TOF 法によって測定している。

スキマーで切りだされた分子線は、真空モータで回転駆動されたチョップパでパルス化される。本実験では、パルスの長さに応じて2種類の真空モータを使い分け、数十 μs 以下の短パルス分子線を発生させている。パルス化された分子線は、2段の差動排気を経て超高真空中に分子線を取り出している。分子線の大きさは最終段の差動排気のアパーチャサイズで決まっており、 $2\ \text{mm}\phi$ となっている。

試料は、超高真空中に保たれた散乱槽に置かれている。また、試料に直接通電することによって加熱でき、基板温度は赤外放射温度計を用いて測定しプログラマブルの温度調節器で制御している。反応生成物、および散乱分子の検出には、差動排気した四重極質量分析器を用いている。表面から脱離してきたものを直接観測するために、入射ビームから 90° の方向に検出器を設置している。質量分析器と散乱槽は、壁面における2次反応を防ぎバックグラウンドを下げるために液体窒素のシュラウドで囲まれており、散乱槽、検出室の到達真空度は、それぞれ 5×10^{-11} , $4 \times 10^{-12}\ \text{Torr}$ と超高真空を達成している。

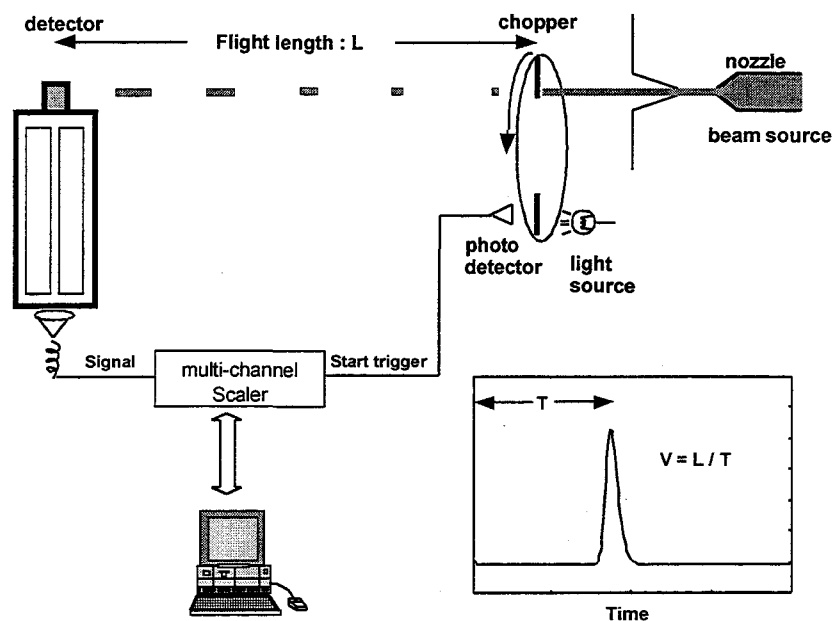


図 3-13 TOF法(Time Of Flight)の原理図

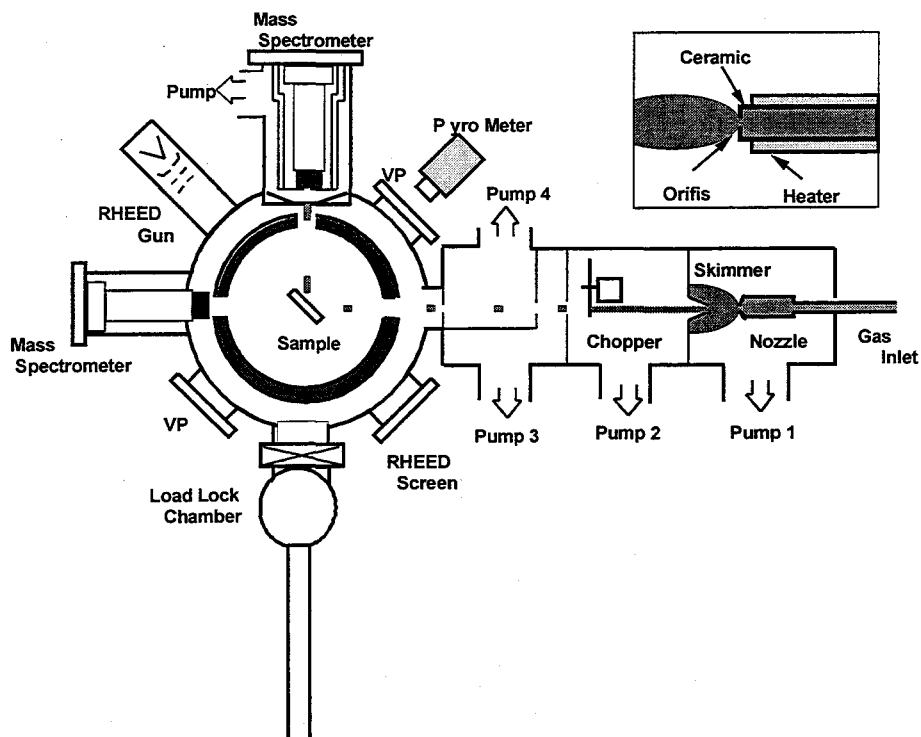


図 3-14 分子線散乱装置の構成図

検出された分子は、プリアンプで増幅しディスクリミネータで弁別されパルスカウントされる。このパルスはパーソナルコンピュータにつながっているマルチチャンネルスケーラに積算され、S/N 比を改善している。

3.5.3. クラスタイオンビーム装置

30keV のガスクラスタイオンビーム装置を開発した。30keV ガスクラスタイオンビーム装置の概略図を図 3-15 に示す。本装置は、ソースチャンバー、差動排気チャンバー、イオン化チャンバー、ターゲットチャンバーの 4 つのチャンバーから構成されている。クラスタ生成部はガス導入管、ノズル、スキマーで構成される。ボンベから供給された原料ガスはガス導入管を通してノズルからソースチャンバー中に噴出される。この構成は分子線散乱装置と同じである。ノズルから噴出する際にクラスタが生成され、イオン化チャンバーに導かれる。イオン化部では電子衝撃法によりクラスタをイオン化し、フィルターを用いて質量分離する。サイズ選択されたクラスタイオンは、加速されて基板に衝突する。

クラスタを生成させるためにはガス分子を冷却することが必要であり、分子線を発生させる方法と同じである断熱膨張による超音速自由噴流を用いている³⁸⁻⁴⁵⁾。この手法は、塩素分子線を発生させたノズルビーム法と同じ原理に基づいている。

温度の低いガス分子の衝突によりクラスタが生成するが、希ガスのような単原子分子の場合には、三体以上の衝突がクラスタ生成の必須条件である。5 章以降で述べてきた分子線の場合には、小孔からガスを噴出させた（ソニックノズル）ため、断熱膨張後の衝突回数が少なく、クラスタの形成が困難であった。クラスタを効率よく形成するためには、断熱膨張後の衝突回数を増やすために膨張管付きのノズルを用いることが必要である。ここでは、ラバールノズルと呼ばれるものを用いた。このようにクラスタイオンビーム装置のクラスタ発生部の構造は、分子線の発生技術とほぼ同じであるが、イオン化して加速するという機構が付加されている。

クラスタサイズの分布を更に詳細に調べるために TOF 法を用いた。図 3-16 に TOF 法により測定した Ar クラスタのサイズスペクトルを示す。この測定においては、イオン化の電子をパルス化して測定を行った。イオン化されたクラスタのサイズ分布は、数千のサイズにまでわたっており、本手法で作ったクラスタが非常に大きなサイズを有していることがわかる。このサイズ分布は、リターディング法の測定結果や ExB 法を用いて測定した結果と良く一致している。ソースガス圧を上げるとクラスタサイズ 1,000 ~ 5,000 に相当するピークが現れ、加速電圧をかけた場合でもクラスタが破壊されずに基板に到達することが明らかになった。

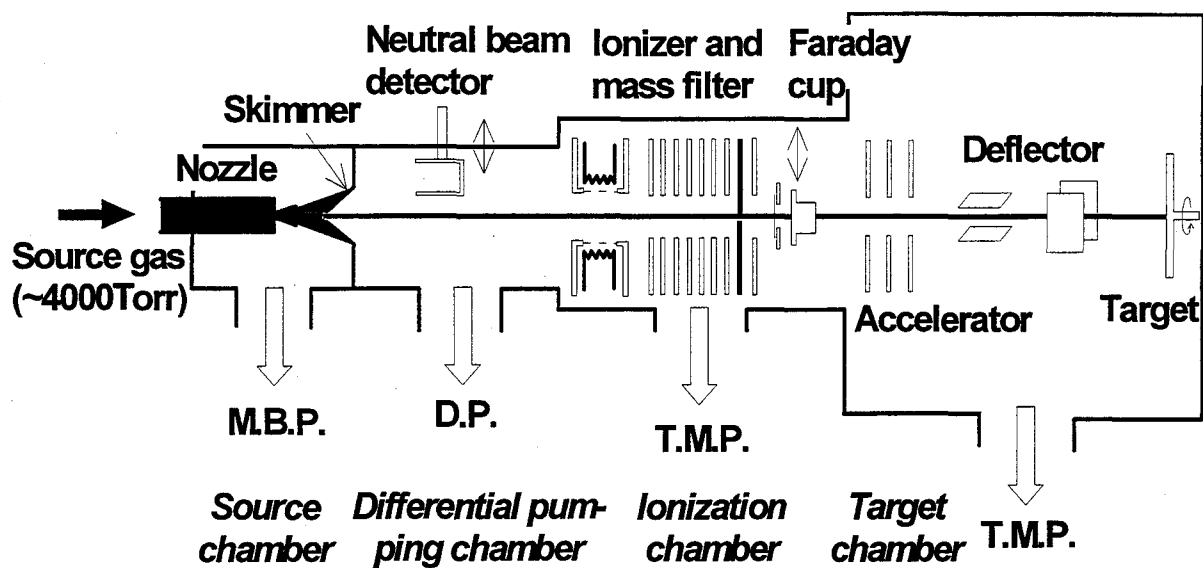


図3-15 クラスターイオンビーム装置の概略図

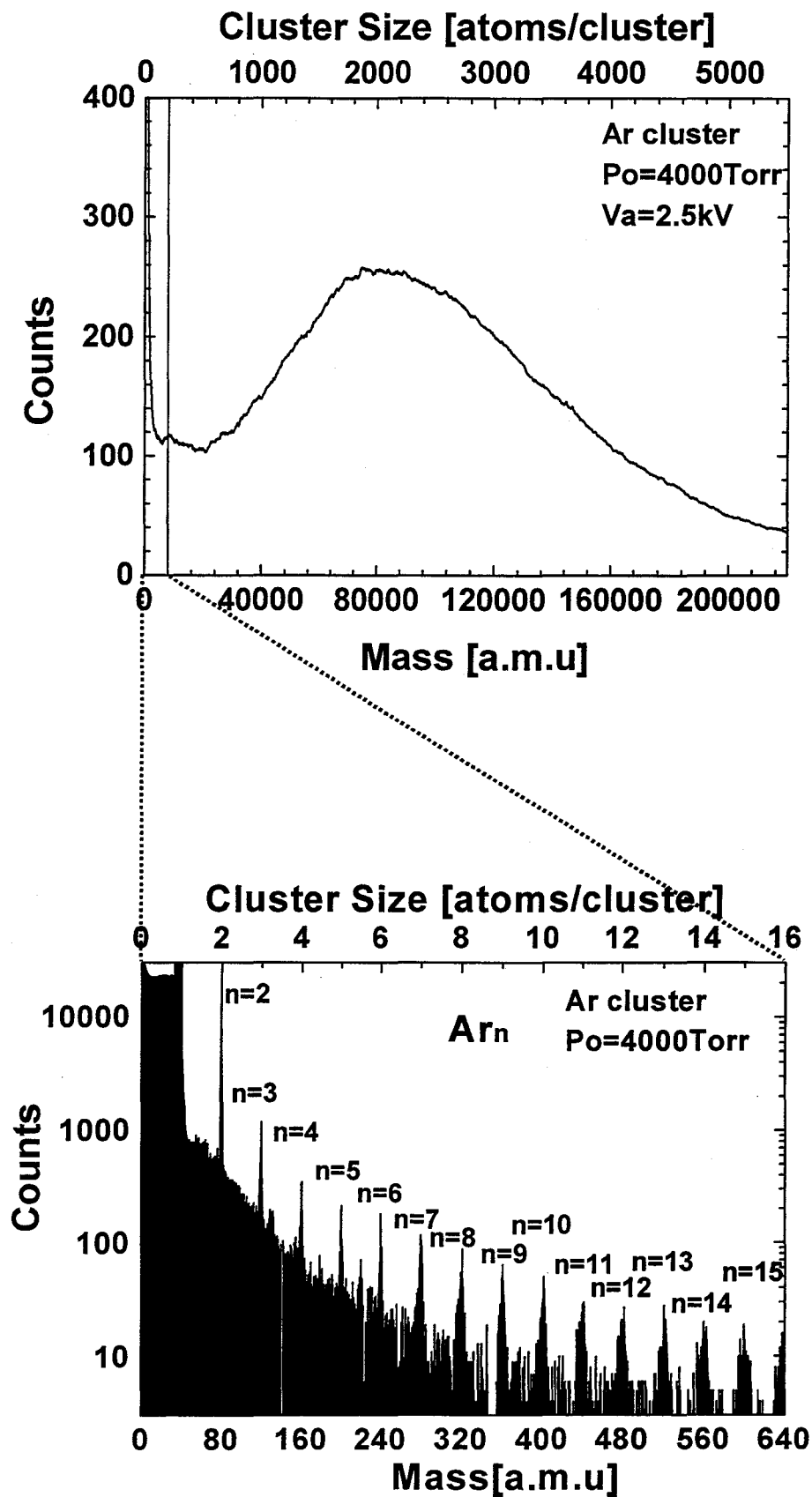


図3-16 Arクラスターサイズ分布のTOFスペクトル

3 章の参考文献

- (1) Modern techniques of surface science edited by D.P. Woodruff and T.A. Delchar, (Cambridge university press, 1986).
- (2) Electron Spectroscopy for Surface Analysis, H.Ibach, (Springer-Verlag, 1977).
- (3) Atomic and Molecular Beam Methods Vol.1 edited by G.Scoles, (Oxford University Press 1988)
- (4) Atomic and Molecular Beam Methods Vol.2 edited by G.Scoles, (Oxford University Press 1988).
- (5) M.L.Yu and L.D. DeLouise, Surf. Sci. Rep. **19**, 285(1994).
- (6) Gadzuk, L.J. Richter, S.A. Buntin, D.S. King and R.R. Cavanagh, Surf. Sci. **235**, 317(1990)
- (7) M.P. Seah and W.A. Dench, Surf. & Interface Anal. **1**, 2(1979).
- (8) F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff and G. Hollinger, Phys. Rev. B **38**, 6084(1988).
- (9) M.O. Krause, Chem. Phys. Letter **10**, 65(1971).
- (10) J.Estermann and O. Stern, Z. Phys **61**, 95(1930)
- (11) Molecular Reaction Dynamics edited by R.D. Levine and R.B. Bernstein (Oxford University Press , New York, 1974).
- (12) Y.T. Lee, J.D. McDonald, P.R. LeBreton and D.R. Herschbach, Rev. Sci. Instr. **40**, 1402(1969).
- (13) J.M. Parson and Y.T. Lee, J. Chem. Phys. **56**, 4658(1972).
- (14) S.Yamamoto and R.E.Stickney, J. Chem. Phys. **53**, 1594(1970).
- (15) D.V. Tendulker and R.E.Stickney, Surf. Sci. **27**, 516(1971).
- (16) M.J. Cardillo and G.E. Becker, Phys. Rev. Lett. **42**, 508(1979).
- (17) J.P.Toennies, Appl. Phys. **3**, 91(1974).
- (18) J.P.Toennies, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 1055(1984).
- (19) J.P.Toennies, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 440(1987).
- (20) T.Engel, J. Science **17**, 327(1986).
- (21) Dynamics of Gas-Surface Interactions edited by C.T. Rettner and M.N.R. Ashfold (The Royal Society of Chemistly, Cambridge 1991).
- (22) J. A. Schwarz and R.J. Madix, Surf. Sci. **46**, 317(1974).
- (23) G. Ertl, Surf. Sci. **89**, 525(1989).
- (24) Barker and D.J. Auerbach, Surf. Sci. Rep. **4**, 1(1985).
- (25) Taylar and W.H. Weinberg, Surf. Sci. **78**, 259(1978).
- (26) Falconer and R.J. Madix, J. Catal. **48**, 262(1977).
- (27) Redhead, Vacuum **12**, 203(1962).
- (28) Yates Jr, Methods Experimental Phys. **22**, 425(1985).
- (29) A. Ishikawa and Y. Shiraki, J. Electrochem. Soc. **133**, 666(1986).
- (30) T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B **12**, 5349(1975).
- (31) T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B **14**, 1593(1976).
- (32) K.C. Pandey, T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. Lett. **35**, 1728(1975).
- (33) K.C. Pandey, T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B **16**, 3648(1977).
- (34) F.J. Himpsel, P. Heimann, T.C. Chiang and D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1112(1980).
- (35) Molecular Beam Epitaxy of III-V Compounds K. Ploog, and K. Graf, , (Springer-Verlag, 1984).
- (36) A. Kantrowitz and J.Grey, Rev.Sci.Instr. **22**, 328(1951).
- (37) J. Deckers and J.B.Fenn. Rev.Sci.Instr. **22**, 333(1951).
- (38) O.F.Hagena, Rev.Sci.Instrum.**63**(1992)2374
- (39) O.F.Hagena and W.Obert, J. Chem. Phys.,**56** (1972) 1793.
- (40) F.F.Abraham, Homogeneous Nucleation Theory (Academic Press, New York, 1974)
- (41) H.W. Liepmann, Roshko,A. Elements of Gas Dynamics (John Wiley, London, 1960) Chap. 1.
- (42) 梶本興亜 クラスターの化学 培風館 4 章

- (43) J.Matsuo, H.Abe, G.H.Takaoka and I.Yamada,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.99, (1995) pp.244-247
- (44) J. Matsuo, N. Toyoda, and I. Yamada,Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 14, No. 6, (1996) pp. 3951-3954.
- (45) J.Matsuo, W.Qin, M.Akizuki, T.Yodoshi and I.Yamada,Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 504, 1998, pp. 87-92.

第4章 シリコン表面の初期酸化過程

4.1. はじめに

信頼性の高い数 nm の極薄酸化膜は、MOS トランジスタのゲート酸化膜として使用されており、その製作技術は微細デバイス実現のためのキーテクノロジーである¹⁾。一方、通常の RCA 洗浄工程により形成される十数 Å の非常に薄い自然酸化膜を低温で除去工程することは、シリコンのエピタキシャル成長において大きな課題となっている^{2,3)}。このように、初期酸化膜の形成、およびその除去は半導体の製造プロセスにおいて重要な問題である。そのため、シリコン表面での初期酸化過程は半導体プロセスの中でも常に関心が高く、今までにも様々な手法を駆使してその解明が試みられてきた¹⁾。

これまで、酸化過程の研究の多くは、界面準位の起源の解明といった観点から酸化膜とシリコン基板との界面構造や酸化膜の構造解析に関して集中して進められてきた。しかし、酸化膜の形成過程やその解離・脱離過程といった動的過程についての研究は少なく、基礎的な検討すらあまりなされておらず、酸化膜形成過程が十分理解できているとはいえなかった。エピタキシャル成長プロセスで問題になる酸化膜の除去など半導体プロセスの様々なところで酸化膜の成長やその動的過程が問題になり、初期酸化過程の解明が急務となってきた。ここでは、分子線散乱法や光電子分光法を使って初期酸化過程、およびその脱離過程の観察を行い、数原子層の極薄酸化膜の酸化・脱離過程を中心に調べた結果について述べる。

4.2. 実験方法

シリコン表面上での酸素分子による初期酸化過程を調べるために、超高真空下で清浄化したシリコン表面に酸素分子を吸着させ極薄酸化膜を形成し、その様子を電子分光法と分子線散乱法を使って調べた。実験に用いたシリコン基板は、面方位 (111) もしくは (100)、抵抗値数 Ωcm のウエハーより切り出し、有機洗浄後に RCA 洗浄を行い、HCl による最終洗浄を行い表面に保護酸化膜を付け真空中に導入した。装置に入れた試料は、超高真空下 (10^{-9} Torr 以下) で 1100°C に加熱し清浄表面を得た²⁾。このときの RHEED パターンは、Si(111) および Si(100) 表面に対しそれぞれ 7×7 および 2×1 構造を示した。

軟 X 線光電子分光法による実験では、主に酸素が表面に吸着したシリコンの状態とその極薄酸化膜の熱的な構造変化について調べた。酸素分子の暴露量を $1\sim 1000\text{ L}$ まで変化させながら室温で吸着させ、酸素吸着表面の Si2p スペクトルを3章で述べたような Zr Mg 線を励起光源として用いた光電子分光法によって調べた。また、酸素吸着表面を種々の温度で加熱し、そのときの Si2p スペクトルの変化の様子も併せて調べた。

酸素分子の吸着の動的な過程は、酸素分子の非弾性散乱の様子を TOF スペクトルを測定することによって調べた。極薄の表面酸化膜は 700°C 以上の高温で分解し、

表面から SiO として昇華していく。、短パルスや矩形波のパルス分子線を用いて、酸素分子のシリコン表面での酸化反応過程、および高温での酸化膜の分解過程を調べた。

酸化膜が解離したときに表面から脱離してくる分子は SiO であり質量数は 44 a.m.u. であり、 CO_2 分子の分子数と全く同じである。このために、超高真空中にわずかに存在する CO_2 分子によるバックグラウンドを軽減するために、長時間にわたる質量分析器のガス出しや液体窒素冷却クライオパネルによる高速排気を行ない、測定信号の SN 比向上を実現した。

4.3. 酸素吸着解離過程

酸素分子が、シリコン表面でどのような過程を経てシリコンと結合し酸化膜を形成するのかを、酸素分子の表面への吸着、およびその解離といった観点から調べた。表面に入射した分子は、図 4-1 の Lennard-Jones のエネルギー図^{4,5)} に示すように、一般的には物理吸着・分子の解離・化学吸着という過程を経て表面で反応を起こす。酸素分子も同様にシリコン表面で酸素分子の解離、表面シリコン原子と反応といった過程を経て表面で酸化膜を形成していく。

表面で酸化反応を起こすことなく散乱されてきた酸素分子の時間分布を調べることによって、酸素分子の吸着機構に関する知見を得ることができる。図 4-2 にシリコン表面で散乱された酸素分子の時間分布を示す。この場合の酸素分子の時間分布は、入射した酸素分子が表面に滞在した時間を意味するのではなく、散乱された酸素分子の並進速度分布を反映している。入射した酸素分子線の温度は、3 章で述べたように断熱冷却され十数 K まで下がっており、入射分子線の並進速度分布はマックスウェルボルツマン (MB) 分布に従った狭い分布になっている。図中の細線は、この狭い速度分布のまま酸素分子が表面で散乱されてきた場合に予想される時間分布である。観測された酸素分子の時間分布は予想された時間分布より広がっており、酸素分子がシリコン基板と衝突したときに基板からエネルギーを貰ったことを意味している。基板からエネルギーを貰うためには酸素分子が表面に滞在しなければならず、この状態が物理吸着であると考えられる。

物理吸着のポテンシャルの谷が浅いために、酸素分子は基板からエネルギーをもらうと物理吸着状態に留まっていることができなくなる。このため、多くの酸素分子は気相に脱離していくが、障壁 E_a を越えるエネルギーを持つ酸素分子は表面で解離し、化学吸着状態になっていく。この様子を図 4-3 -(a) に模式的に示す。この場合には表面での解離確率が、いわゆる吸着確率を決めている。

入射分子のエネルギーが高い場合には、分子はバリア E_a を乗り越え直接解離できるようになり、吸着反応確率が増加する。このモデルは、分子線の入射エネルギーを変化させた分子線の実験から確かめられている。M. Yu らは⁶⁻⁸⁾、シード法を用いて入射酸素分子線の並進エネルギーを $0.01 \sim 0.7 \text{ eV}$ まで変化させ、反応確率がどのように変化するかを測定した。入射エネルギーが高くなると酸素分子の反応確率が増加し、

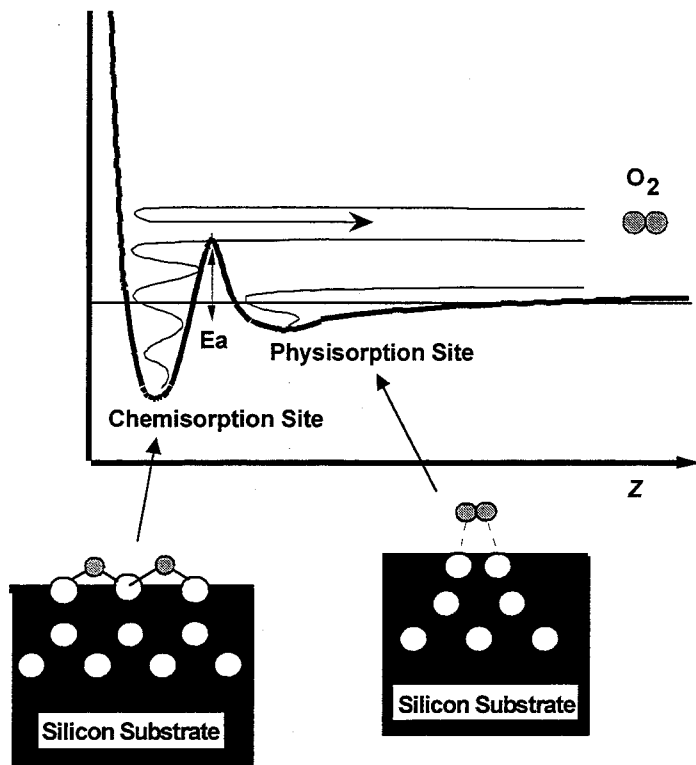


図 4-1 一次元の表面と分子のエネルギー状態図

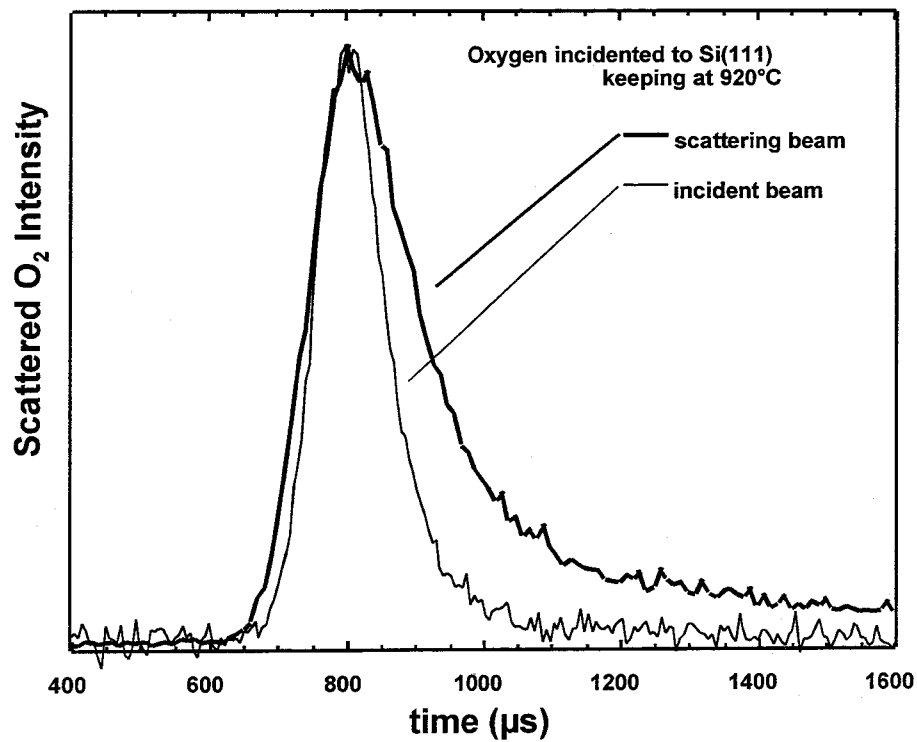


図 4-2 シリコン表面より散乱されてきた酸素分子の時間分布

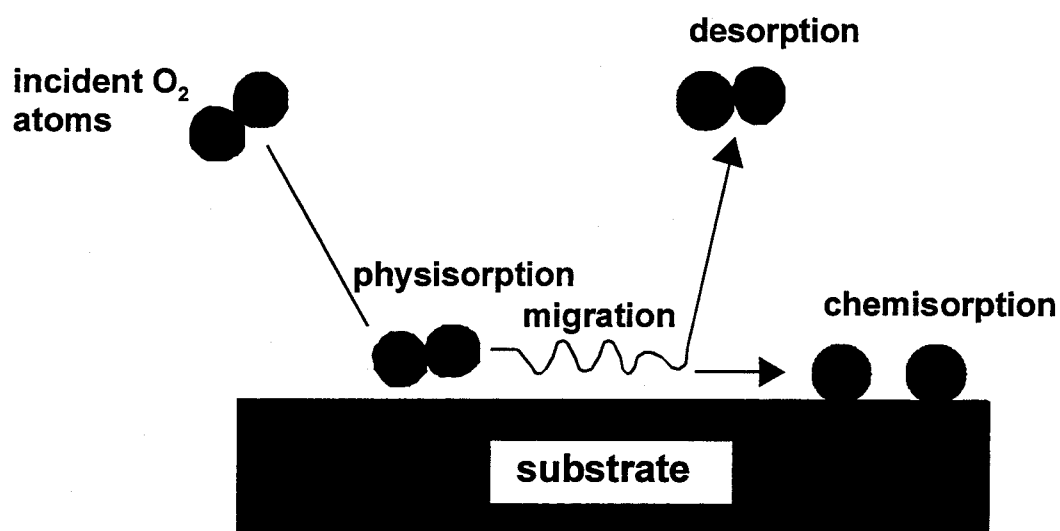


図 4 - 3 - (a) 物理吸着状態を経て化学吸着するときの模式図

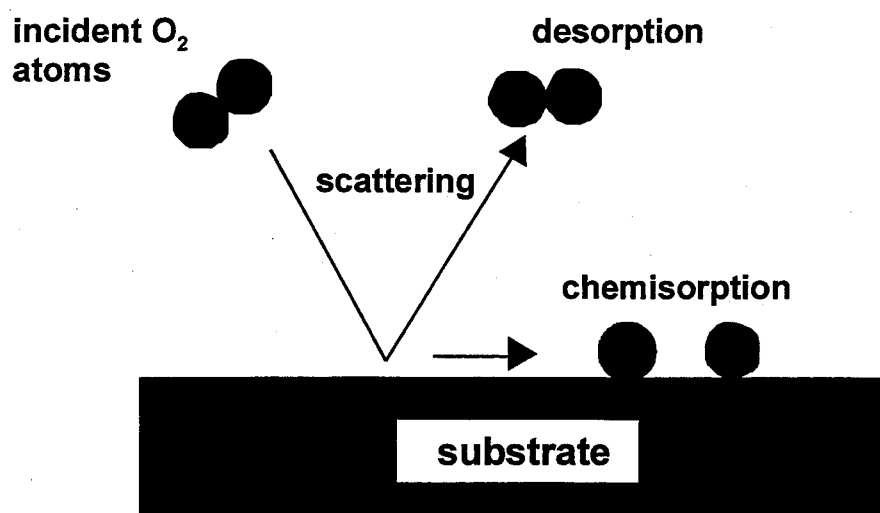


図 4 - 3 - (b) 物理吸着状態を経ず表面で直接解離吸着するときの模式図

入射角を変えても垂直成分 $E = E (\cos \theta_i)^2$ で整理できることを見いだした。このことは、表面に衝突したときに分子の並進エネルギーの垂直成分が障壁 E_a を乗り越えるのに有効であることが示している。これは、入射分子の並進エネルギーが高いときに図4-3-(b)に示すような物理吸着状態を経ないで解離する過程が存在することを示唆している。

並木らは⁹⁾、入射酸素分子の運動エネルギーを変化させ散乱してくる酸素分子の速度分布を調べた。入射分子のエネルギーが低いときは、基板温度を反映した MB 分布になるが、入射エネルギーが高いときに散乱されてくる酸素分子が MB 分布からずれることを見出している。これは、図4-1に示したポテンシャル障壁 E_a を越えて入射した分子が物理吸着せず、直接非弾性散乱されてきたためと考えており、図4-3-(b)に示した物理吸着やマイグレーションを経ないで直接散乱されるモデルで説明することができる。

酸素分子がシリコン基板上に物理吸着することは、Demuth ら¹⁰⁾ が高分解能電子エネルギー損失分光法 (HR - EELS) を使った実験からも明らかになっている。彼らは、20K と低温に保った Si (111) 表面に酸素分子を吸着させ、物理吸着状態の酸素分子による振動モードを EELS スペクトル中に見出した。また、この物理吸着状態が 65K になると消滅することから、化学吸着への障壁 E_a が低いと考えられる。電子エネルギー損失分光法のようなスタティックな手法では、極低温でしか物理吸着状態からの反応を調べることができない。しかし、分子線散乱法のようなダイナミックな手法を使うと、高い基板温度でも吸着・反応過程を調べることが可能となる。

4.4. 初期酸化過程

酸素分子が物理吸着・解離・化学吸着という過程を経てシリコン表面に形成した酸化膜の構造を軟 X 線光電子分光法を使って調べた。超高真空中で加熱清浄化した Si (100) 表面に室温で酸素を吸着させ、それによって生じる Si2p のケミカルシフトの変化を調べた。このとき励起に用いている X 線の波長を通常の光電子分光法で用いる波長より長いものを使用することで表面感度を十倍に上げ測定を行った。

Si (100) 2x1 清浄表面のスペクトルと 1、10、100、1000L 酸素を暴露したスペクトルを図4-4に示す。図中のハッチングした部分は、シリコン原子が酸素分子と結合したことによるケミカルシフトの成分である。電気陰性度の高い酸素原子はシリコンから電子を奪い、シリコン原子は弱く正に帯電する。このため、シリコンの内核電子はより深い準位となり高い結合エネルギー側にシフトする¹¹⁾。酸素暴露量を増加させるに従い、高エネルギー側にシフトした成分が増加している様子が判る。長波長の X 線を励起光に使い表面感度を通常の光電子分光法より十倍増加させることにより、少量の吸着酸素によるケミカルシフトを観測することが可能となった。

酸素吸着後のスペクトルと清浄表面との差分スペクトルを使って、酸素吸着によるケミカルシフトを詳細に検討した。差分スペクトルだけを取り出したものを図4-5に示す。酸素の暴露量を増やすに従って増加する図4-5の差分スペクトルに見られ

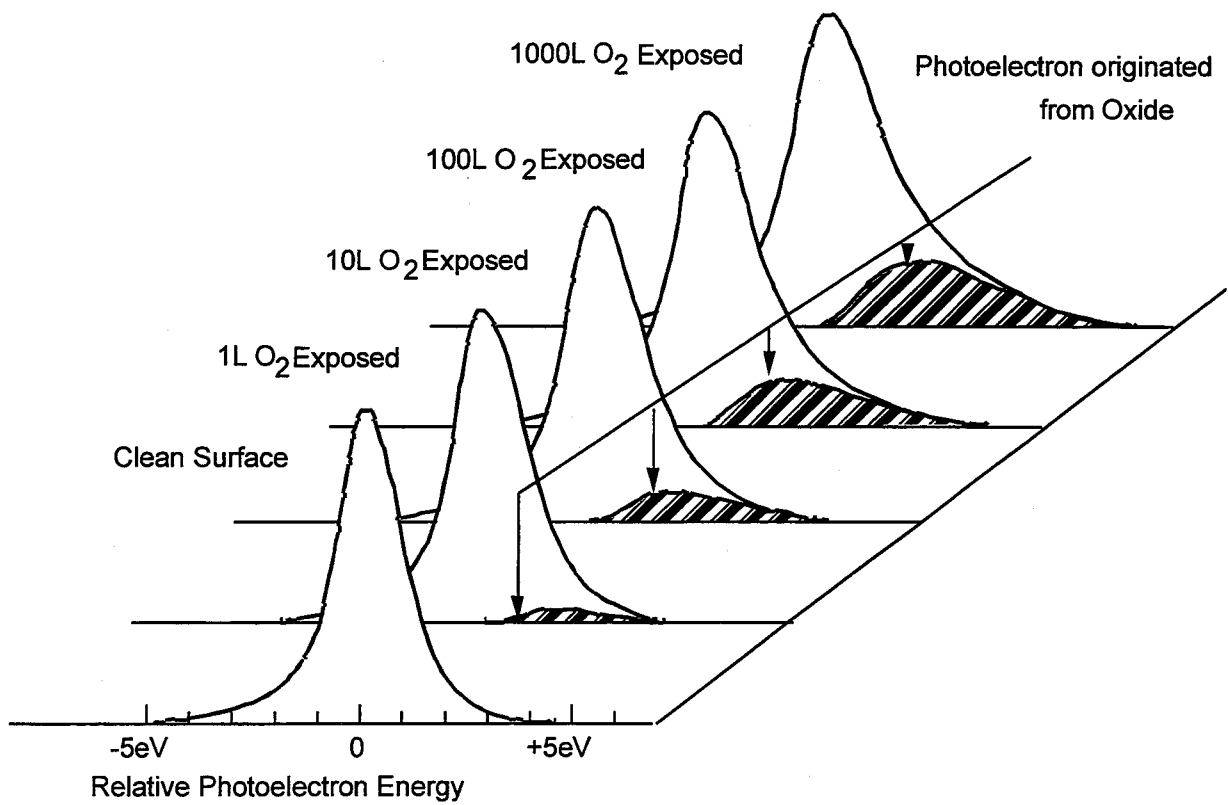


図4-4 酸素吸着表面をZr M ζ (151.4eV)線で励起したときのSi2pスペクトル

る高い結合エネルギー側の正のピークは、酸素が吸着することによるケミカルシフト成分である。

差分スペクトルに見られる低結合エネルギーに現れた負のピークは、酸素の暴露量が増えるに従って高いエネルギーの方へシフトしながらその負の強度が強くなっていく。Si(100)2x1 表面には、3章で述べたようにバルクのシリコンのピークから 0.5eV 低エネルギー側にシフトした表面準位 SCLS (Surface Core Level Shift)¹²⁾ がある。1、10L と酸素の暴露量が少ない場合には酸素の吸着確率が高く、吸着した酸素がダイマーを壊していく。これによって 99eV にピークを持つ表面準位 SCLS (Surface Core Level Shift)¹²⁾ による信号が減少し、負のピークが 99eV 付近の差分スペクトル中に現れたと考えられる。

酸素暴露量が増加し酸化膜が厚くなってくると、SCLS 成分だけでなく Bulk からの信号が弱くなりそれに伴い負のピークがシフトし、99.5eV に近づいていく。このように酸素の吸着により表面の構造は大きく変化し、清浄表面と大きく異なった電子構造を持つようになるということがわかる。とくに、酸素吸着に伴い SCLS の信号が減少していくことから解離吸着した酸素は、表面のシリコンのダングリングボンドと結合していると考えられる。

1000L 酸素を暴露し酸素を吸着させた表面を 300、500、650 °C で加熱し Si2p のケミカルシフトの変化を調べた。図 4-6 に加熱後の Si2p スペクトルと清浄表面との差分スペクトルを示す。差分スペクトルは、500 °C 以下の温度で加熱しても室温で吸着させたものと同一であり変化が見られない。しかし、650 °C で加熱すると差分スペクトルが大きく変化してくる。光電子スペクトルが変化するということは、表面のシリコン原子の電子状態が変化したことを意味しており、表面構造が大きく変化したと考えられる。

酸素吸着によるケミカルシフト成分である高エネルギー側の正のピークが、より高い結合エネルギーの側へシフトしていく。このことは、加熱することによって表面のシリコン原子がより多くの酸素原子と結合しはじめ、酸素とシリコンの結合状態が変化しシリコンへの電荷移行が起こったためと考えられる。吸着の初期段階においては表面のシリコン原子は 1 個の酸素原子と結合しているが、加熱することにより多くの酸素原子とシリコンが結合し、熱的に安定な SiO₂ に近づいていく。また、低エネルギー側の負のピークの減少は、表面のダングリングボンドに吸着していた酸素原子が寄り合い SiO₂ に近づくことによって実効的な酸化膜厚が減少しバルクからのシグナルが増加したためと考えられる。このような構造変化に伴いシリコン表面に化学吸着した酸素は酸化膜となっていくと考えられる。

4.5. 高温での酸化膜の分解・脱離反応

表面で解離吸着した酸素分子はシリコン表面で解離しシリコン原子と反応し、SiO₂ を形成する。基板温度が高いときには、薄い SiO₂ 膜は基板のシリコン原子と次式のように反応し、SiO として表面から脱離することが知られている。

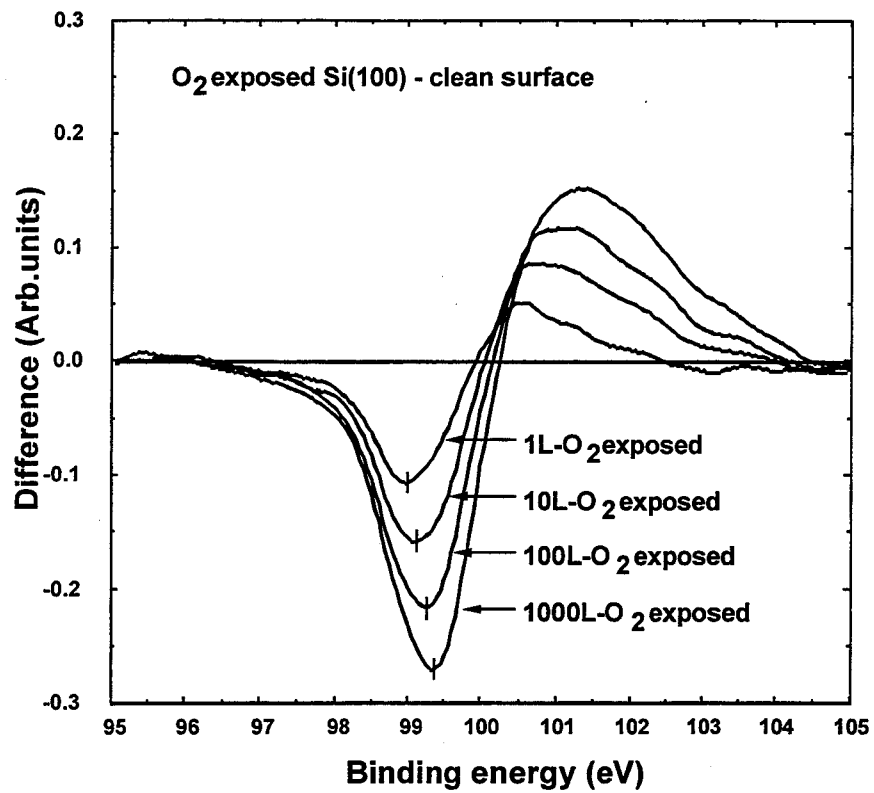


図 4-5 異なる吸着量での図 4-4 の差分スペクトル

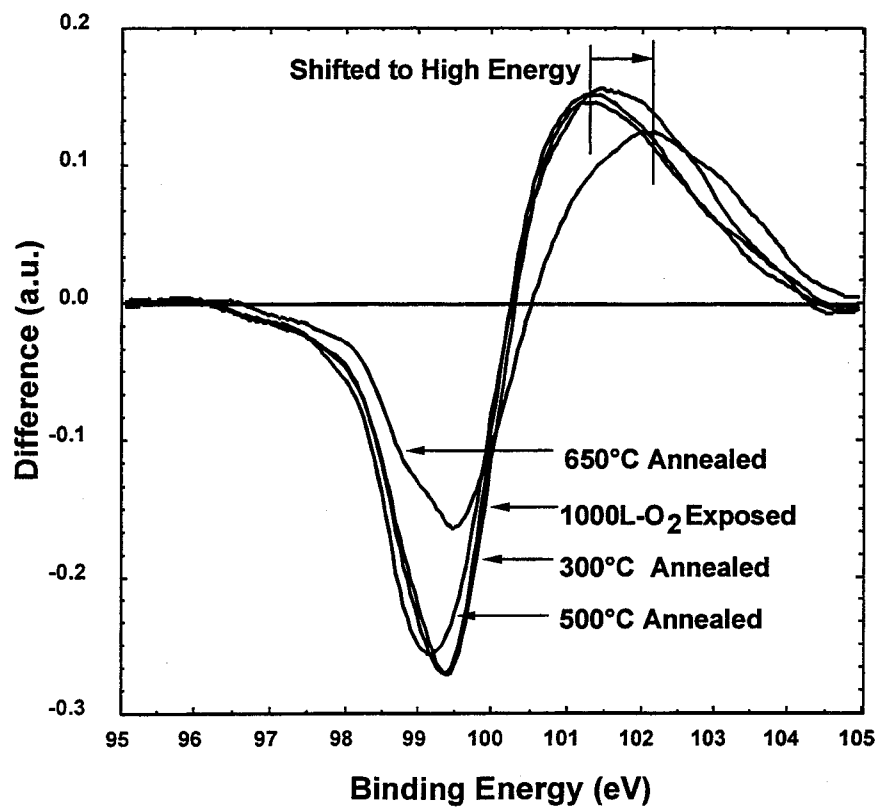


図 4-6 酸素吸着表面の加熱前後のSi2pスペクトルとその差分スペクトル



このような酸化膜の分解脱離反応は、さまざまな半導体プロセスで用いられている。例えば、Si-MBE などでは、エピタキシャル成長の前処理として用いられている。Si-MBE によって良好な単結晶を成長させるためには、成長初期に発生する欠陥を抑制する必要がある、そのために原子レベルで汚染や欠陥のない清浄表面を作り出す必要がある。このため、強酸処理によってウェハを洗浄したのち、大気中での汚染や酸化を防ぐ為に表面に1nm以下の極めて薄い酸化膜を形成し、真空槽にを入れる。この薄い酸化膜を超高真空中で加熱することにより脱離させ、清浄表面を得る。清浄表面を得るプロセスがSiのMBE成長の中では一番温度の高いプロセスであり、その低温化が強く望まれている。そのため、低温で脱離しやすい酸化膜形成法の研究などが行われており、脱離温度を決めるメカニズムを解明することが必要である。

酸素分子によるシリコン表面の酸化、およびその脱離反応をパルス分子線を用いて調べた。酸素分子を吸着させたシリコン基板から脱離してくる分子を四重極質量分析器で調べたところ、質量数44にピークが見られた。質量数44の分子としては、SiOとCO₂とが考えられる。表面に吸着しているCによりCO₂が生成され脱離していないことを調べるために、パルス変調させた酸素分子線を照射し、CO₂のフラグメンテーションイオンであるCO(28 A.M.U.)と²⁸Siの同位体である²⁹Siの酸化物である²⁹SiO(45 A.M.U.)の変化の様子を調べた。COのシグナルには入射酸素パルス分子線に同期したシグナルは見られなかったが、²⁹SiO(45 A.M.U.)には同期するシグナルが見られた。このことから、表面から脱離していく分子はSiOであることがわかった。

100 μsの短パルス酸素分子線を試料に照射し、四重極質量分析器の質量数を44 A.M.U.に固定して、表面から脱離するSiO分子の強度の時間変化を調べた。図4-7は、種々の基板温度でSiOの脱離強度の時間変化を調べたものである。890℃の基板温度では、脱離するSiOの時間変化が鋭く、酸素分子のパルスビームがシリコン表面に衝突するとすぐ酸化膜を形成し、その後直ちにSiOとして脱離していくことを示している。基板温度が低くなると反応速度が遅くなり、SiOの脱離の時間分布関数が広がってくる様子がわかる。SiOの脱離の時間分布を詳しく示したのが図4-8である。SiOの脱離強度が最大となる時間が1 msから2.5 msと基板温度に依存しており、基板温度が低くなるとピークとなる時間が遅くなることがわかる。ピーク位置に時間遅れがあるということは、3章で述べたようにSiOの脱離反応が中間体を持つ直列反応であることを示している。

酸素分子が中間体を経てSiOとして表面から脱離していく過程は次式のように表すことができる。

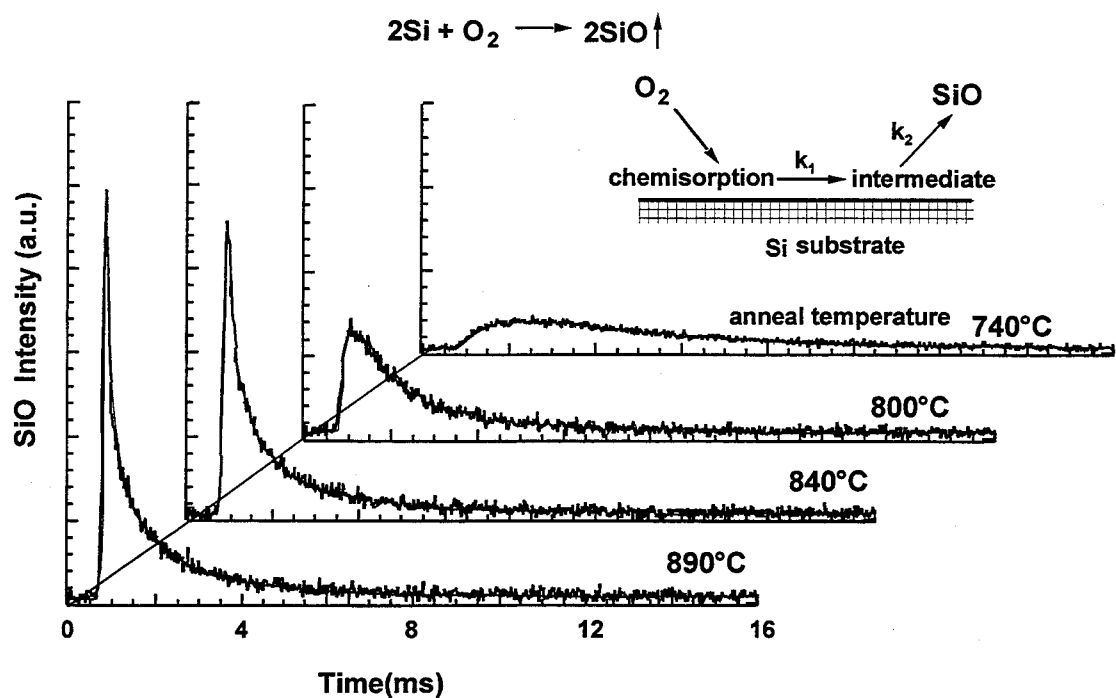


図 4-7 単パルス酸素分子線を照射したときにシリコン表面から脱離してくる SiO の脱離時間分布

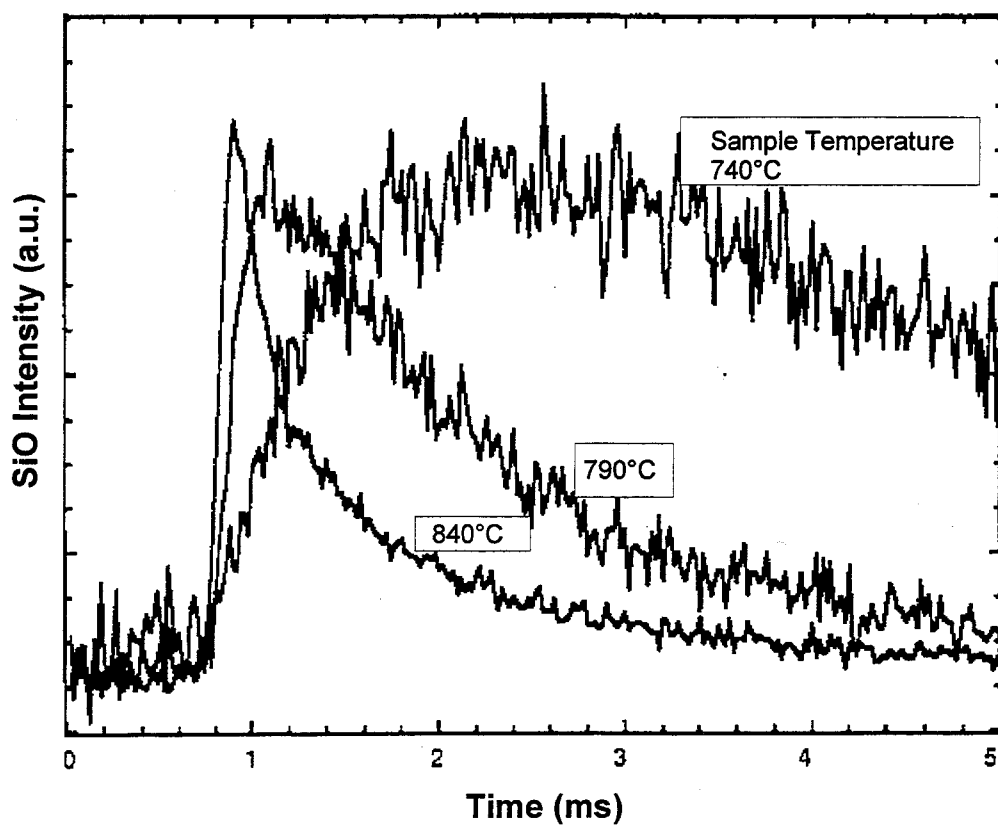
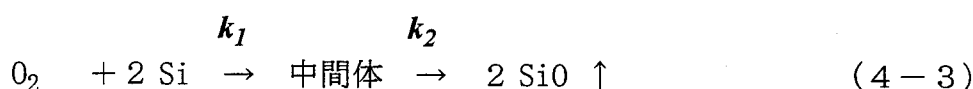


図 4-8 図 4-7 の立ち上がり部分の拡大図



ここで、 k_1, k_2 は反応速度定数である。 k_1 は、酸素分子が表面で反応し中間体を生成する反応速度定数であり、 k_2 は中間体が表面で分解し脱離する時の反応速度定数である。

このような直列反応の場合、パルス分子線を入射したときの時間分布関数は次式のように表される。

$$E.R.(t) \propto \exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t) \quad (4-4)$$

ここで $E.R.(t)$ は、SiO の脱離時間分布関数である。非線形の最小二乗法を用い (4-4) 式でフィッティングした結果を図 4-9 に示す。図中の実線はフィッティングで得られた k_1, k_2 を使って $E.R.(t)$ を計算した結果であり、白丸は実験値である。計算値と実験値は良く一致を示しており、(4-3) 式で表せる酸化膜の分解・脱離反応が、中間体を持つ直列反応であることが明らかになった。ここで注意しなければならないのは、反応の素過程は ps オーダであり分子線散乱法はその素過程 1 つ 1 つを区別することはできない。しかし、寿命の比較的長い (ms オーダ) 安定な中間体を持つ反応の場合には、この例のように中間生成物のある反応過程を調べることが可能となる。

種々の面方位と基板温度で SiO の脱離スペクトルを測定し、(4-4) 式でフィッティングし、2 つの速度定数を求め、アレニウスプロットしたものが図 4-10 である。 k_1 の活性化エネルギーは、Si(111) と Si(100) 面でそれぞれ 2.5 eV, 2.4 eV であり、その活性化エネルギーは基板の面方位に依らずほぼ同じである。また、同様に k_2 の活性化エネルギーは、Si(111) と Si(100) 面でそれぞれ 3.3 eV, 2.8 eV であった。

シリコン表面での酸素分子の反応のように、中間生成物を有する直列反応において全体の反応を律速するのは、反応速度定数の小さい方である。酸化膜の脱離反応においては通常プロセスで用いられる温度範囲である 1000℃ 以下では常に、 k_2 すなわち中間体が解離して脱離する過程が律速であることがわかった。酸化膜除去を低温で行う場合には、この反応を促進させることが重要である。

M. Yu ら⁶⁾ は、NO 分子線を使った同様の実験をおこない、 O_2 分子線を用いた場合との比較をおこなった。NO 分子の場合には、 O_2 分子のようなパルスの立ち上がり時間遅れが見られず、鋭い立ち上がりを持つことを報告している。これは、NO 分子との反応過程が中間体を持たない単純反応であることを示している。更に、NO 分子を用いたときの反応速度定数が O_2 分子の場合の k_2 とほぼ一致していることも報告している。

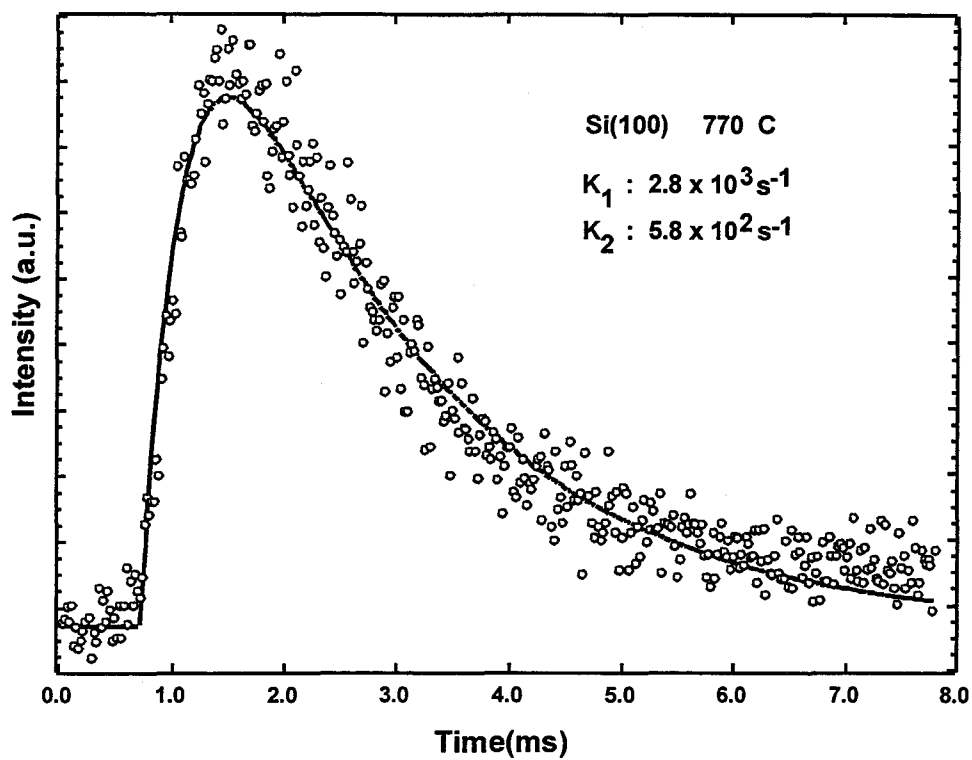


図 4-9 SiO脱離時間分布とフィッティングさせた関数

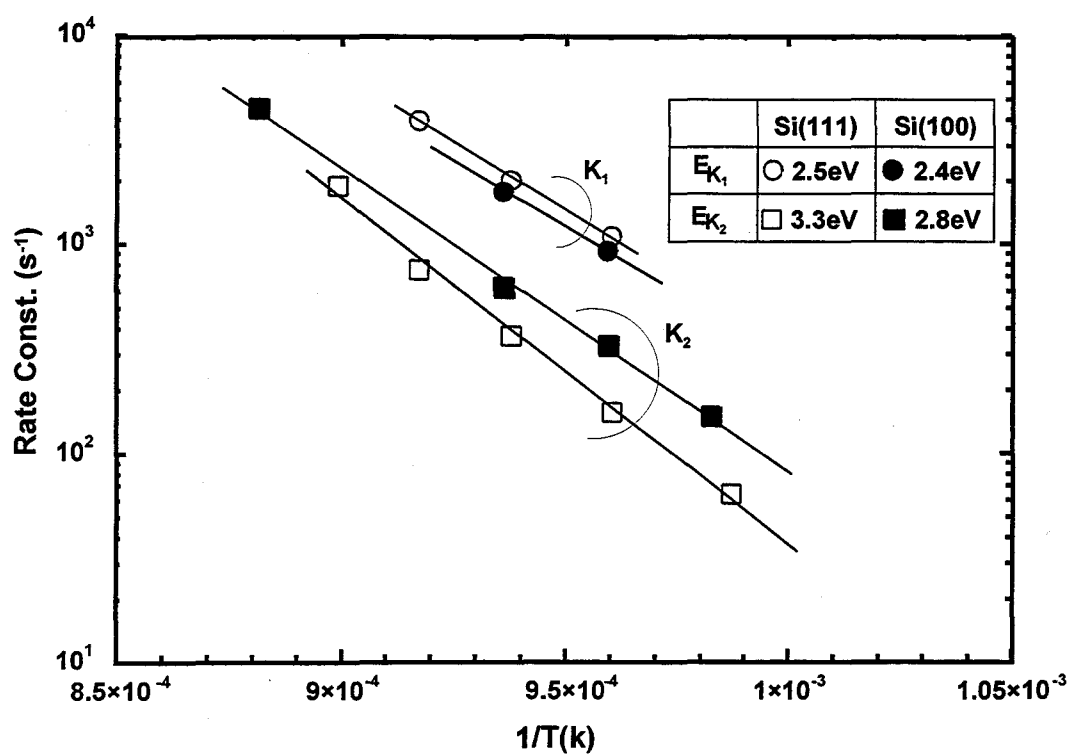


図 4-10 二つの直列反応の反応速度定数のアレニウスプロット

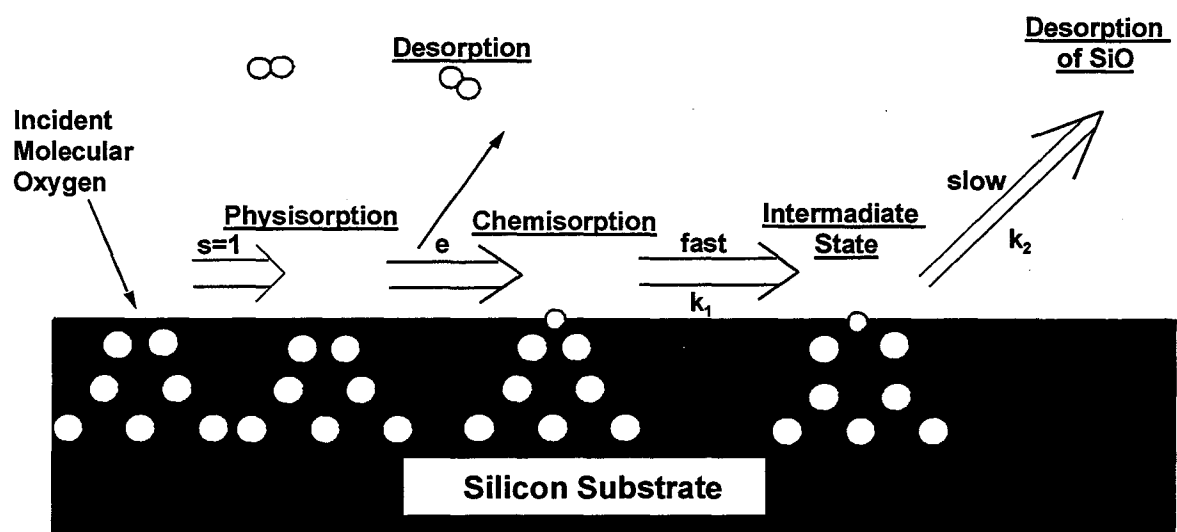


図 4-11 シリコン表面上での酸素分子の吸着・解離・脱離過程の模式図

また、Engstrom ら¹⁶⁻²⁰⁾ も、酸素原子を使った実験を行い上記と同様の結果を得ている。これらの結果から酸化膜の脱離反応に見られる中間体を形成する過程は、酸素分子を用いた時にのみに観測されることから、この中間体は表面に吸着した酸素分子が酸化膜を形成するまでの過程であると考えられる。

以上の結果を図 4-11 に模式的に示す。シリコン表面に物理吸着した酸素分子の多くは基板からエネルギーをもらい、表面で解離することなく再び酸素分子として気相に脱離していく。ある確率 ϵ で酸素分子は表面で解離し化学吸着状態になり、化学吸着した酸素原子は、速度定数 k_1 で比較的安定な中間体になり、その後速度定数 k_2 で SiO として表面から脱離していく。全体の反応確率は酸素分子の表面での解離確率 ϵ で決まり、反応の律速段階は中間体から SiO として脱離する過程である。

シリコンの表面に酸化膜があるときには、(4-2) 式の反応によって酸化膜は次第に薄くなっていく。エピ前処理で自然酸化膜を取り除くためにこの反応が用いられており、その低温化は重要な課題となっている。酸化膜の形成方法による改良が行われているが、速度定数 k_2 がこの反応を利用したプロセスの低温化の下限を与えている。このように反応の過程を解明することは、様々な有用な情報を提供しプロセス開発に貢献することができる。

4.6. まとめ

極薄酸化膜の形成は、高集積度の半導体素子を製造するために不可欠なプロセス技術である。この章では、酸素分子がシリコン表面で吸着し解離して化学吸着するまでの状態と、形成された酸化膜が表面で熱分解して脱離していく過程の 2 つに分けて調べた。

酸素分子線の散乱スペクトルの解析から、酸素分子が表面に近づくとシリコン表面で必ず物理吸着することが明らかになった。すなわち、酸素分子は直接非弾性散乱することがなく表面に近づいた酸素分子は物理吸着状態にトラップされる。このような物理吸着状態は、低温の吸着実験でも見いだされている。酸素分子の初期吸着確率が高いのは、表面に入射した酸素分子が必ず物理吸着状態になり、比較的長い時間表面に留まることができるからである。

表面に物理吸着した酸素分子は、ある確率で解離し化学吸着状態になる。化学吸着した酸素とシリコンとの結合状態を調べるために、軟 X 線光電子分光法を用いた。少量の酸素吸着でシリコンの清浄表面にあるダングリングボンドによる表面準位が消滅していく様子が観測された。これは、酸化膜とシリコンとの間に界面準位が少ないことと対応していると考えられる。また、室温で形成した酸化膜の構造は熱的に不安定であり、シリコン原子から酸素原子への電荷移動も少なく化学量論比からずれた酸化膜になっている。この不安定な酸化膜が 500℃以上の加熱により構造変化を起こし、熱酸化膜に変化していく様子が表面感度の高い光電子分光法により観測された。

このようにして表面に形成された極薄の酸化膜は、更に高温で熱分解され表面から脱離する。この脱離過程を分子線散乱法で調べ、この反応が中間状態を持つ直列反応

であることを明らかにした。また、この直列反応の短パルスの酸素分子線に対する応答関数を求め、二つの異なった反応定数をもとめた。表面に形成された酸化膜の脱離速度を決めるのは中間状態から SiO として脱離していく過程が律速していることを見いだした。

4 章の参考文献

- (1) The Si-SiO₂ system edited by P. Balk, (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- (2) A. Ishikawa and Y. Shiraki, J. Electrochem. Soc. **133**, 666(1986).
- (3) VLSI Technology edited by S.M.Sze (MaGraw-Hill, 1993).
- (4) J.E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc. **28**, 333(1932).
- (5) J.E. Lennard-Jones and A.F. Devonshire, Nature. **137**, 1069(1936).
- (6) M.L. Yu and B.N. Eldridge, Phys. Rev. Lett. **58**, 1691(1987).
- (7) M.L. Yu and B.N. Eldridge, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 625(1989).
- (8) U. Memmert and M.L. Yu, Appl. Phys. Lett. **56**, 1883(1990).
- (9) U. Memmert and M.L. Yu, Chem. Phys. Lett., **164**, 552(1989).
- (10) B. N. Eldridge and M. L. Yu, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 1145(1988).
- (11) U. Memmert and M.L. Yu, Surf. Sci. Technol., **245**, L185(1991).
- (12) T. Miyake, T. Takemoto, S. Soeki, H. Katoh, T. Nakamura and A. Namiki, Phys. Rev. B **42**, 11801(1990)
- (13) A.J. Schell-Sorokin and J.E. Demuth, Surf. Sci., **157**, 273(1985).
- (14) F.J. Himpsel, P. Heimann, T.C. Chiang and D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1112(1980).
- (15) F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff and G. Hollinger, Phys. Rev. B **38**, 6084(1988).
- (16) J.R. Engstrom and M.M. Nelson and T. Engel, J. Vac. Sci. Technol., **A7**, 1837(1989).
- (17) J.R. Engstrom and T. Engel, Phys. Rev. B, **41**, 1038(1990).
- (18) J.R. Engstrom, D.J. Bonser, and T. Engel, Surf. Sci., **268**, 238(1992).
- (19) J.R. Engstrom, D.J. Bonser, M.M. Nelson and T. Engel, Surf. Sci., **256**, 317(1991).
- (20) J.R. Engstrom, D.J. Bonser and T. Engel, Surf. Sci., **215**, 437(1989).

第5章 塩素系分子の表面反応

5.1. はじめに

塩素ガスは、エッチングやエピタキシャル成長などに広く用いられており、シリコン表面での反応は多くの研究がなされている¹⁻³⁵⁾。ドライエッチングによる微細パターンの形成において、パターンの寸法シフトを防ぐためにポリマーによる側壁保護膜を使わないエッチングが求められており、低温エッチングなどが提案されている³⁶⁻³⁹⁾。低温エッチングとは、側壁はイオン照射が少ないため分子や中性のラジカルとのエッチング反応が支配的になることを利用し、基板温度をコントロールしてこの表面反応を制御しようというものである³⁹⁾。このため、微細パターンを形成するためには側壁における分子や中性のラジカルとの反応を解明することが不可欠となってきた。また、辰巳ら⁴⁰⁾は、シリコンの選択エピタキシャル成長時に Cl_2 の添加により選択性が著しく向上することを報告しており、 Cl_2 によるエッチングの選択エピ成長への応用も期待されている。ここでは、塩素分子のシリコン表面での反応に種々の過程が存在することを明らかにするとともに、それぞれの反応過程について詳細な検討を行っていく。

5.2. 実験方法

塩素分子は化学的に非常に活性なガスであるために半導体の製造工程で広く使われているが、表面反応を調べるような超高真空装置にそのまま導入することは腐食等の問題があるために行われていなかった。そこで、腐食対策を行った超高真空ポンプで排気された専用のチャンバを表面分析装置に付加し、試料を真空中で搬送し塩素分子や塩素原子に対して暴露した。

分子線散乱法では、分子をビームにして局所的にガス分子が導入できるので、チャンバ全体に塩素分子を導入することなく実験を行うことが可能である。このため塩素分子線や HCl 分子線を使い、ハロゲン分子が高温の基板表面上に吸着し反応する様子を直接調べることができる。

実験に用いた $\text{Si}(111)$ 、 $\text{Si}(100)$ 基板は、有機洗浄の後に RCA 洗浄を行い真空中に導入した。超高真空中で 1200°C 程度の加熱を行い、 RHEED で表面の超構造を観察し清浄表面を出した。この表面に塩素分子線を照射し表面から脱離してくる様々な分子を質量分析器で検出し、脱離種の同定およびその反応過程の検討を行った。

5.3. 塩素分子の表面反応

5.3.1. 塩素ガスの吸着状態

シリコン表面での塩素の吸着状態については、放射光を使った光電子分光法により研究されている^{20, 21)}。塩素の吸着状態は主に SiCl であるが、 SiCl_2 や SiCl_3 等の高次の塩化物も被覆率が高くなるに従って表面に形成される。 SiCl_2 や SiCl_3 等の高次の塩化物は、低温のアニールによって容易に脱離し、アニール後の表面には SiCl が残ることが判っている²¹⁾。この SiCl の吸着サイトは、 $\text{Si}(111)$ 表面では、SEXAFS (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure) の実験等からオントップサイトであることが明らかになっている^{18, 19)}。表面に残っている SiCl は、 600°C 以上の高温のアニールによって表面から脱離していく。

$\text{Si}(100)$ 表面の塩素の吸着状態の研究は少ないが、AR - PES (Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy) によりダイマーが表面に残った状態で SiCl として吸着していると考えられている⁹⁾。また、青砥らも電子線エネルギー損失分光法 (LEELS) の実験により、その吸着状態は SiCl であることを支持する結果を出している¹⁰⁾。しかし、多くの実験では塩素のソースに塩素ガスそのものを使わずに、超高真空装置で使いやすいという理由で electro chemical cell と呼ばれる AgCl を電気分解して発生させた塩素を使用している。これによって発生させた塩素ガスには数%の塩素原子が含まれており²⁹⁾、塩素分子のみよる反応を調べているとはいえない。塩素分子と塩素原子の反応性の違いは、幾つかの報告があり³²⁻³⁵⁾、塩素原子により低温でシリコンはエッチングされていくことが明らかになっている。

このように表面での吸着状態は様々な手法によって解明が、進んでいるが脱離反応についてはあまり研究が進んでいない。ここでは脱離のメカニズムについて分子線散乱法を用いて詳細に検討した結果を示す。

5.3.2. 塩素吸着 $\text{Si}(100)$ 表面からの脱離種

塩素分子がシリコン原子と反応を起こし表面から脱離してくる反応生成物を調べるために、 $\text{Si}(100)2\times 1$ 表面に塩素分子線を照射し表面から脱離してくる分子の質量分析スペクトルを測定した。 $Q - mass$ のイオン化部でのフラグメンテーションを避けるために、電子衝撃の電圧を 18 eV と低く設定して測定した結果を図5-1に示す。基板温度が 600°C 以下の場合には、エッチング反応を起こさずに表面で散乱されてきた Cl_2^+ だけが観測される。しかし、基板温度が高くなると Cl_2^+ の強度が下がり代わりにシリコンの塩化物である SiCl^+ と SiCl_2^+ の強度が増加してくる。シリコンの塩化物が表面から脱離してくることは、エッチングが起り始めた事を意味している。しかし、今回の実験では高次の塩化物である SiCl_3^+ や SiCl_4^+ の信号は検出されなかった。

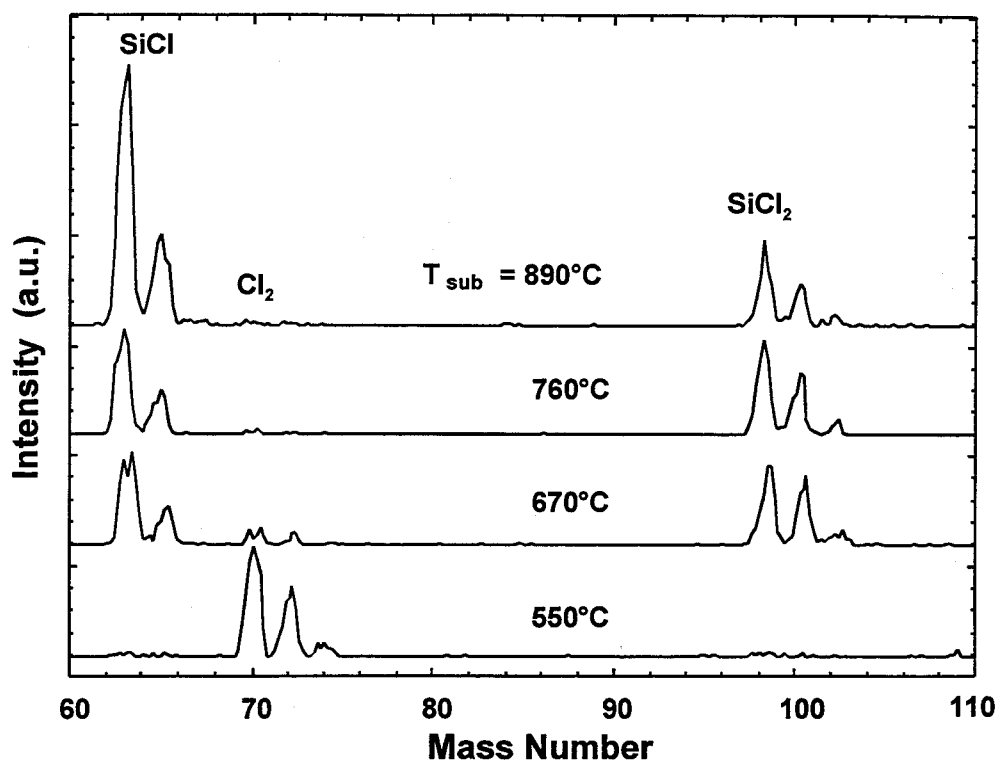


図5-1 塩素分子をシリコン表面に照射した時に表面から散乱・脱離してくる分子の質量分析スペクトル

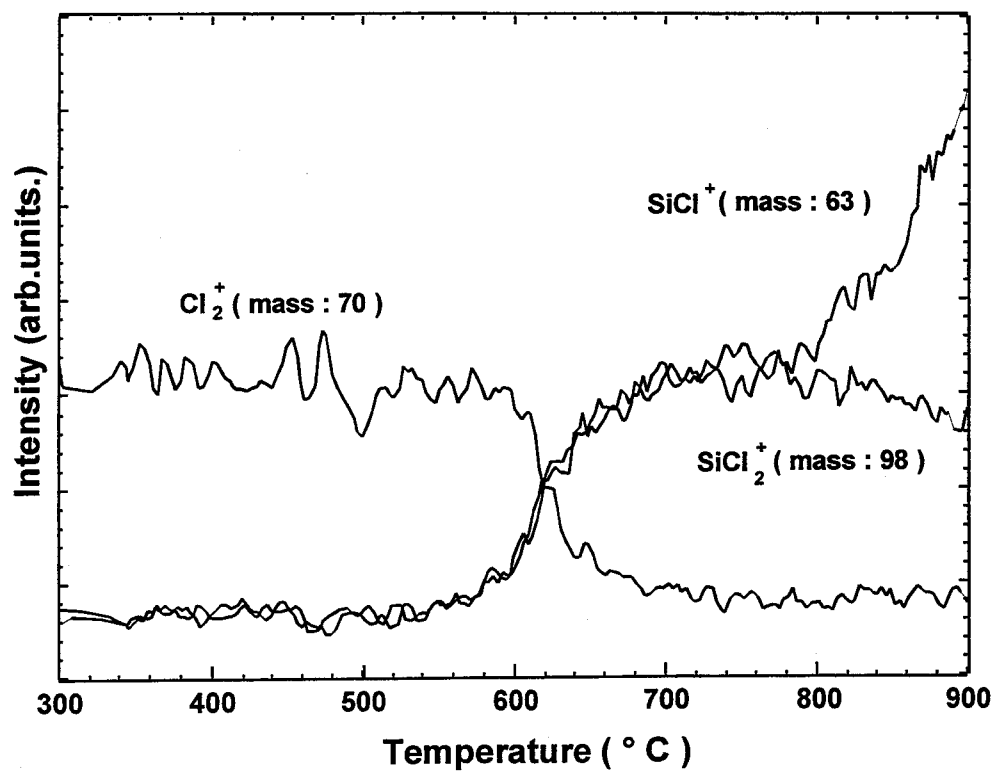
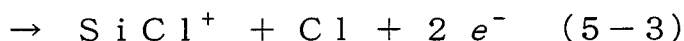
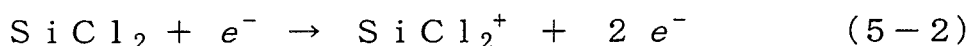
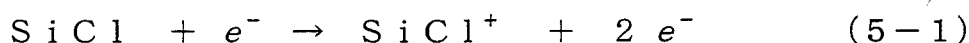


図5-2 塩素分子線をシリコン表面に入射したときに脱離してくる Cl_2^+ 、 SiCl^+ と SiCl_2^+ の強度の基板温度依存性

SiCl_3^+ が検出されず SiCl^+ と SiCl_2^+ イオンが質量分析器で検出されていることから、脱離生成物としては SiCl と SiCl_2 の2つの可能性が考えられる。表面から脱離してくる Cl_2^+ 、 SiCl^+ と SiCl_2^+ の強度の基板温度依存性を図5-2に示す。600℃付近で急激な変化が観測されており、エッチング反応が起こっていることが判る。600℃～800℃の範囲では $\text{SiCl}^+ / \text{SiCl}_2^+$ 比がほぼ一定であることから、 SiCl^+ は SiCl_2^+ のフラグメントであると考えられ、主な脱離生成物は SiCl_2 であると言える。しかし、800℃以上ではこの比が大きく変化し SiCl^+ の強度の増大が見られる。これは、表面から SiCl が脱離していることを示唆している。

低温での脱離種を詳細に調べるため、イオン化のための電子衝撃電圧を変え SiCl^+ の強度を測定した。図5-3に異なる2つの基板温度のときのイオン化効率特性を示す。イオン化効率は30 eVの強度で規格化し、Arのイオン化効率も合わせて図中に示してある。電子衝撃によるイオン化は次式のように表すことができる。



SiCl や SiCl_2 のイオン化過程は固有のしきい値を持っている。 SiCl^+ イオンは、(5-1) と (5-3) の2つの過程によって生成され、そのしきい値は異なると考えられる。また、(5-3) の過程のしきい値は塩化物の分解が起こることが必要であるため、(5-1) の過程のしきい値より高いと考えられる

基板温度が750℃の時には電子衝撃電圧が14 eVのところに肩が見られ、しきい値の異なったイオン化の過程を含んでいることを示している。この2つのイオン化過程は、それぞれ(5-1) と (5-3) であると考えられる。一方、基板温度が990℃のときにはこの様な肩が観測されておらず、そのしきい値の電圧は750℃の低いしきい値と一致していることがわかる。基板温度が750℃のときの主な脱離物が SiCl_2 であることから、高いしきい値は SiCl_2 によるものであり、低いしきい値は SiCl によるものであると考えられる。

また、15.8 eVのしきい値を持つArとの差から(5-1)のしきい値は6.8 eVであり(5-3)のしきい値は11.5 eVであることが判った。また、

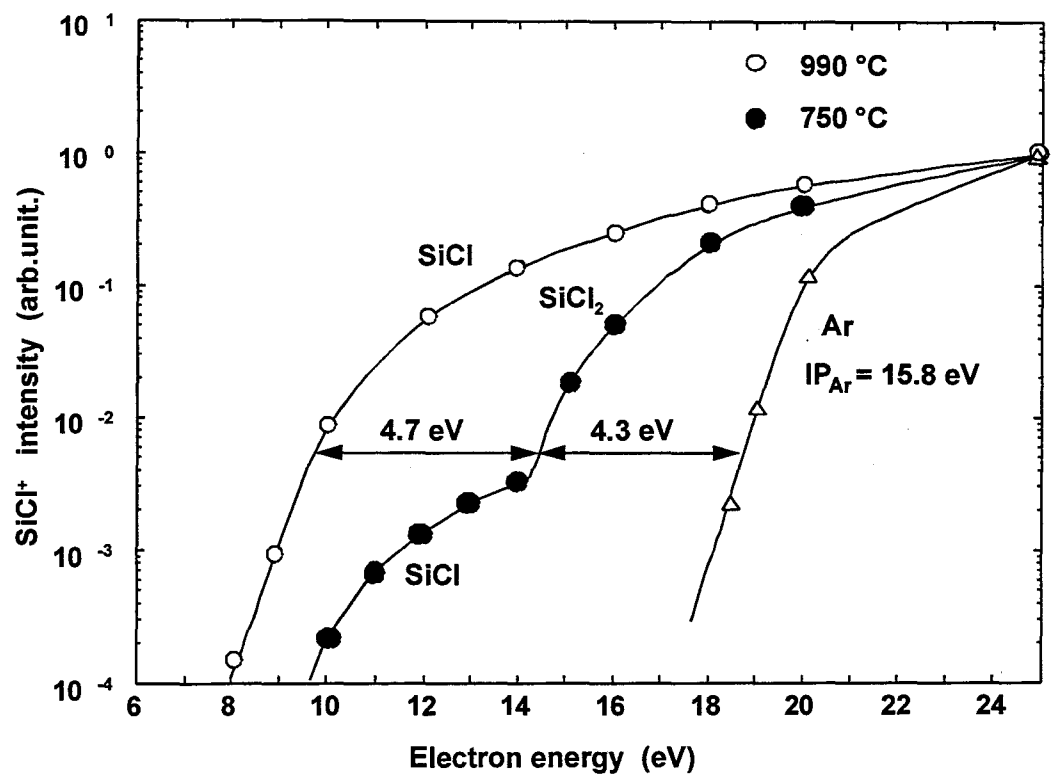


図5-3 異なる基板温度の時に表面から脱離してくるSiCl⁺のイオン化効率特性

基板温度が750℃と低温のときでも少量ではあるが、SiClの脱離が起こっていることが明らかになった。

5.3.3. 脱離反応のメカニズム

塩素吸着表面から脱離してくるSiClとSiCl₂の脱離反応の機構を分子線散乱法を使って調べた。矩形に変調した6 msのパルス分子線をSi(100)2x1表面に入射し、表面から脱離してくるSiClとSiCl₂の時間分布を測定した。図5-4に示すように、脱離物であるSiCl₂の時間分布は基板温度に依存している。同様の測定をSiClについても行ったところ、2つの脱離種は異なった時間分布を持っていることが明らかになった。このことは、2つの脱離種が異なった律速過程を持つ反応であることを示している。また、SiCl₂の減衰はSiClの減衰より速く、SiCl₂の脱離速度定数はSiClの脱離速度定数より大きいことがわかる。

矩形波に対する時間分布をフーリエ変換することによって、反応が線形な系であるかどうかを知ることができる⁴¹⁾。線形な反応であることは反応次数が1次であるということ示しており、非線形であるということは反応次数が2次以上であることを示している。実験値をフーリエ変換した結果から、SiClの脱離反応は線形すなわち1次反応であり、SiCl₂の脱離反応が非線形であることが判った。

SiCl₂の脱離反応の次数を調べるために、等温脱離法を用いた。等温脱離法とは、まずガスを表面に吸着させ、その後に試料を一定温度に昇温し保持して被覆量の時間変化を調べるものである。640, 680℃におけるSiCl₂の被覆量の時間変化を調べた結果を図5-5に示す。

脱離の次数が1次の場合は、表面の塩素の被覆量は(5-4)式のような微分方程式で表され、被覆量 $\theta(t)$ は、指数関数的に減少し $\ln[\theta(t)]$ は直線となる。ここで k_d は反応速度定数である。

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \cdot \theta \quad (5-4)$$

また、脱離の次数が2次の場合は(5-5)式のような微分方程式で表され、被覆量 $\theta(t)$ は $1/\theta$ の関数で減少する。すなわち、 $1/(\theta(t))$ は直線となる。

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \cdot \theta^2 \quad (5-5)$$

測定されたSiCl₂の被覆量の時間変化の関数を $\ln[\theta(t)]$ と $1/(\theta(t))$ のように整理し、再プロットすることにより反応の次数を明らかにできる。このプロット

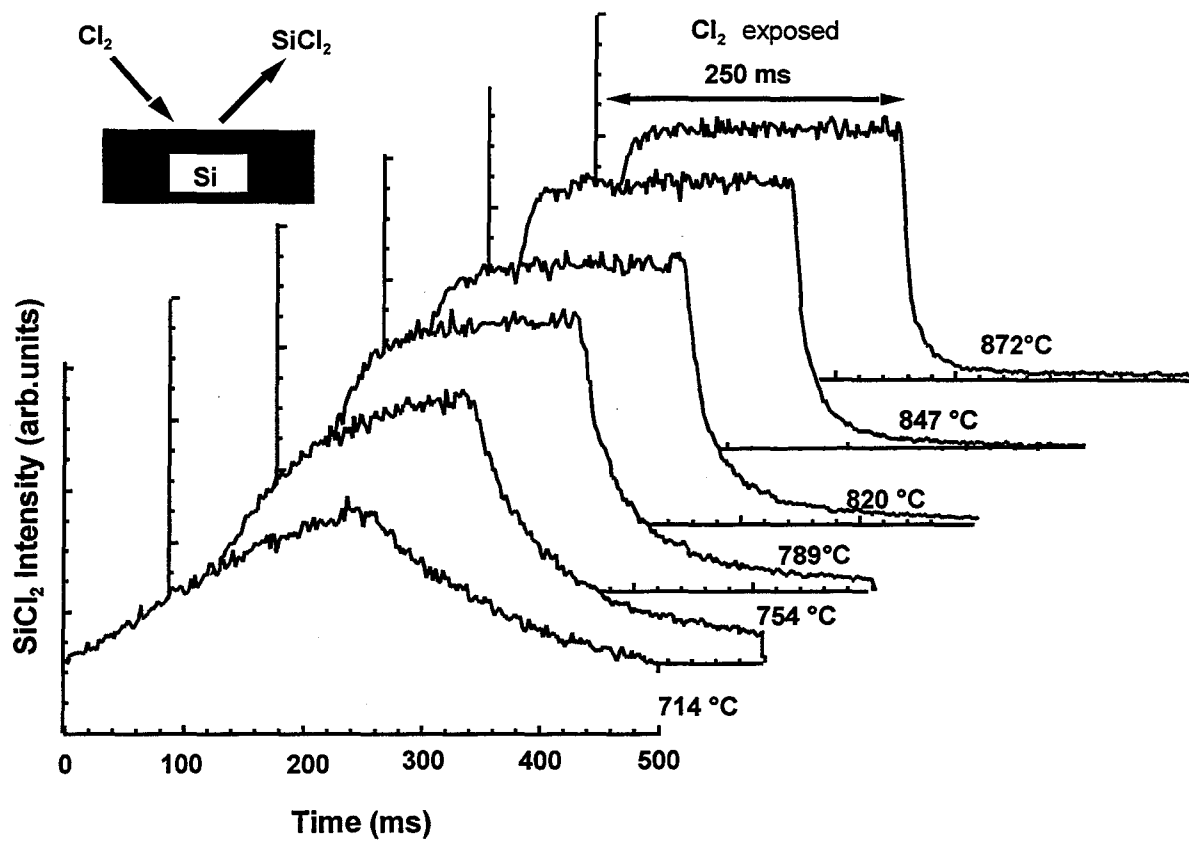


図 5-4 矩形に変調した塩素分子線を表面に入射したときに脱離してくる SiCl_2 分子の時間分布

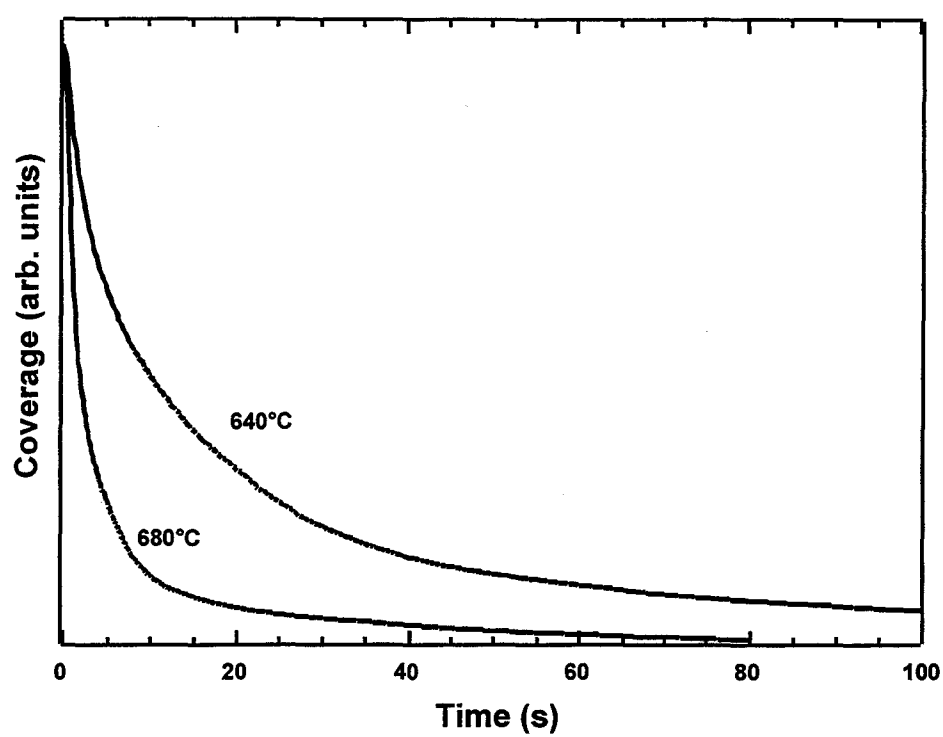


図 5-5 640、680℃における等温脱離スペクトル

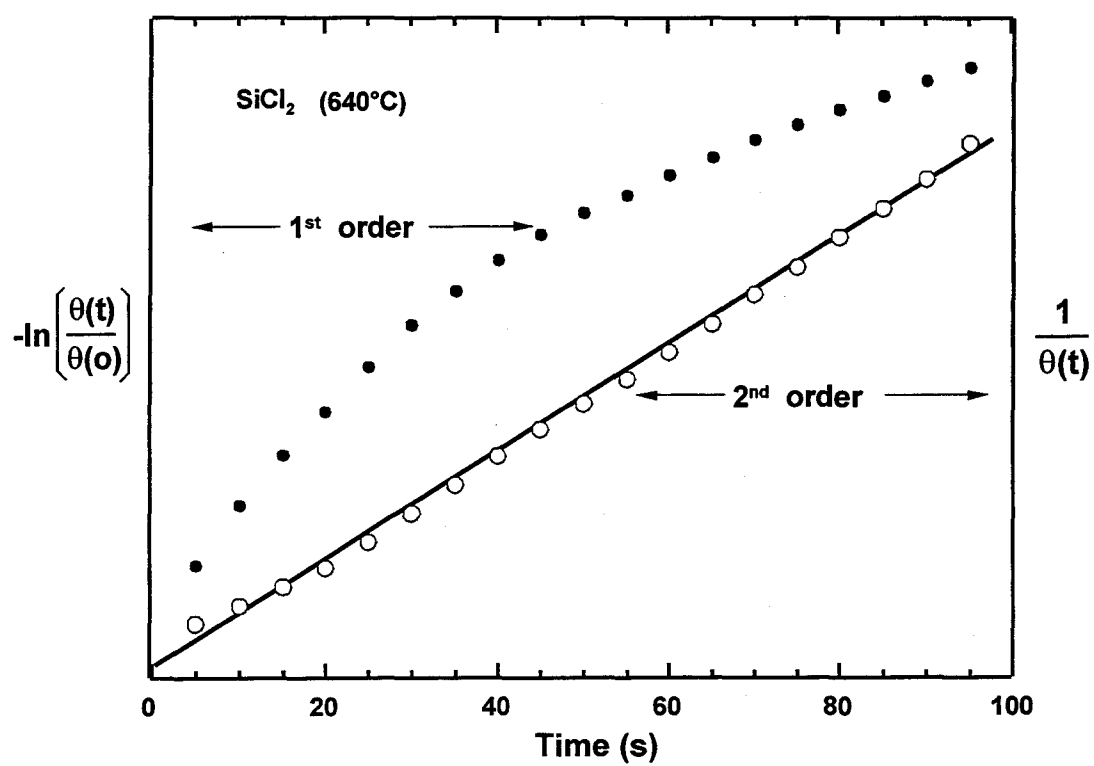


図 5-6 図 5-5 のスペクトルを異なった関数軸で再プロットしたときの塩素被覆率の時間変化

を図5-6に示す。 $1/\theta(t)$ が直線になることから、 SiCl_2 の脱離は2次であることが明らかになった。2次の脱離というのは、表面に吸着した塩素の被覆率の2乗に比例することを意味している。すなわち、塩素吸着面から脱離してくる二種類の塩素化合物である SiCl と SiCl_2 は、それぞれ1次、2次と異なった次数を持つ反応過程を経ているということを意味している。

SiCl_2 の脱離反応次数が2次であるとして、種々の基板温度での実験値に非線形の最小二乗法によるプロファイルフィッティングを試みた。図5-7の実線が計算値であり、実験値と良く一致している。このプロファイルフィッティングから種々の基板温度での反応速度定数を求めた。また、同様の手法を SiCl の時間分布関数にも適用して種々の基板温度での反応速度定数を求めた。その結果をアレニウスプロットしたものが図5-8である。 SiCl と SiCl_2 の脱離速度定数のアレニウスプロットが直線であるということから、この2つの反応は熱励起反応であり、次式のように表現できる。

$$k_1 = \nu_1 \cdot \exp\left[-\frac{E_1}{kT}\right] \quad (5-6)$$

$$k_2 = \nu_2 \cdot \exp\left[-\frac{E_2}{kT}\right] \quad (5-7)$$

ここで、 SiCl と SiCl_2 の脱離速度定数は k_1, k_2 であり、 E_1, E_2 は活性化エネルギーである。また、 ν_1, ν_2 は定数である。

図5-8よりそれぞれの反応の活性化エネルギーは2.7 eV と3.6 eV となる。それぞれの脱離反応が異なった活性化エネルギーを有していることが分かった。

シリコン表面での Cl_2 の反応はこの2つの脱離過程が同時に起こる並列反応であるが、2種類の表面反応がおこるのは吸着状態が異なっているためであるのか、それとも同じ吸着状態のものから起こる並列反応であるのかは明らかでない。光電子分光の測定結果からは、塩化物の脱離が起こるような高温では1つの吸着状態しか見出されておらず、2つの異なる脱離種は、同じ吸着状態のものが異なる反応経路を通して脱離してきたと考えられる。同じ吸着状態から出発するまったくの独立した表面反応であるとする、 SiCl の脱離強度は、次式のように SiCl_2 および SiCl の脱離速度 k_1, k_2 を用いて、次式のようになる。

$$\frac{1}{4} \cdot \left\{ \left(\frac{k_1^2}{k_2} \right)^2 + 8 \cdot S_0 \cdot F \cdot \left(\frac{k_1^2}{k_2} \right) \right\}^{1/2} - \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{k_1^2}{k_2} \right) \quad (5-8)$$

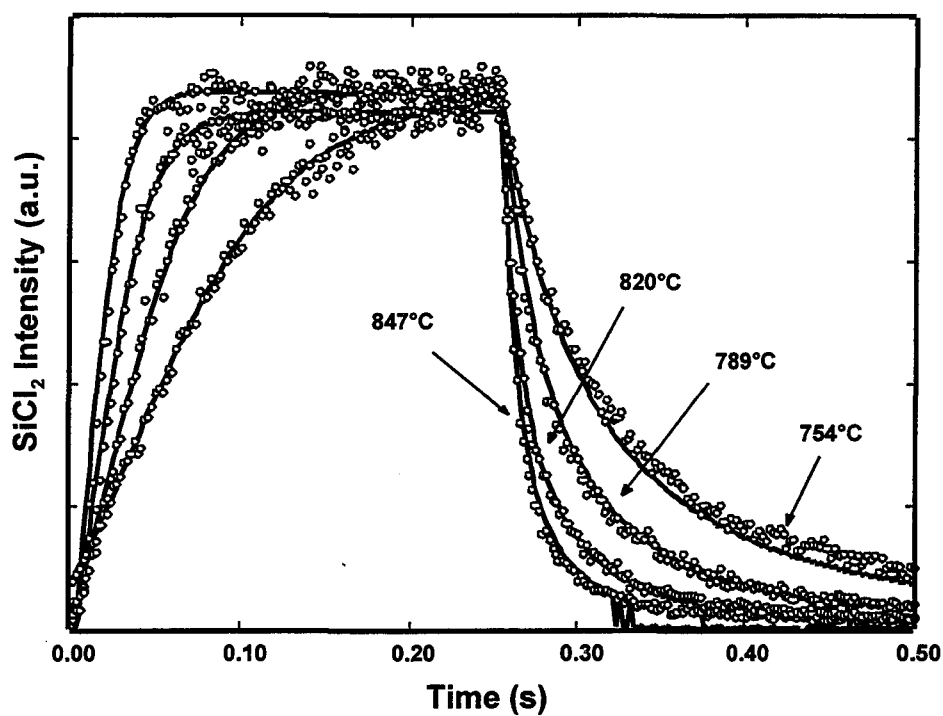


図 5-7 矩形波パルスに対する応答関数をフィッティング掛けた例

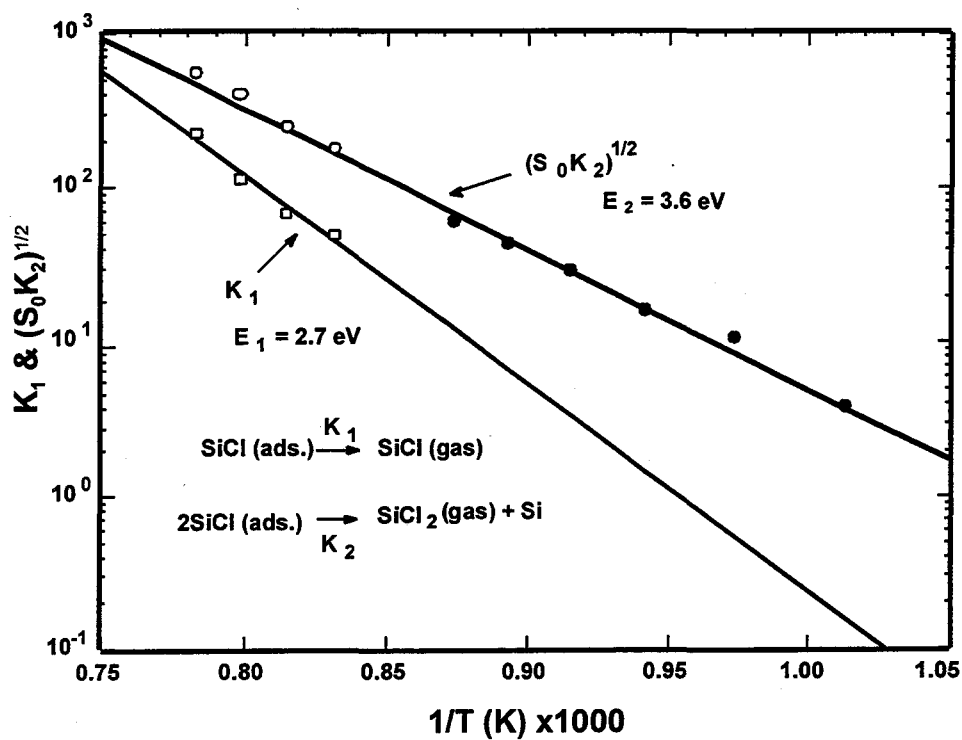


図 5-8 矩形波の応答関数から求めた反応速度定数のアレニウスプロット

ここで、 S_0 は塩素分子の初期吸着確率、 F は入射する塩素分子線の強度である。

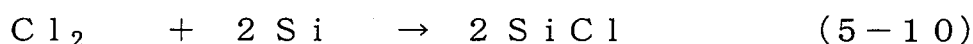
SiCl の脱離速度が SiCl_2 に較べて遅いとき、すなわち $k_1 < k_2$ の条件では、(5-8) 式は次のように簡単になる。

$$\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} = \sqrt{\frac{v_1^2}{v_2^2}} \cdot \exp\left[-\frac{(E_1 - E_2/2)}{kT}\right] \quad (5-9)$$

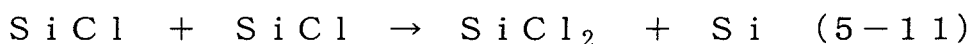
図5-8で求めた反応速度定数を式(5-9)に代入すると、 SiCl の脱離強度の活性化エネルギーは、1.8 eVと予想される。図5-2に示したように SiCl の脱離強度は、基板温度が高くなるに従って増加する。 SiCl の脱離速度定数が SiCl_2 に較べて遅いとき、すなわち $k_1 < k_2$ の条件のときの SiCl の脱離強度を実験的に測定した。その結果をアレニウスプロットしたものが図5-9である。この実験から求められた SiCl の脱離の活性化エネルギーは1.9 eVであり、予想された値(1.8 eV)とほぼ一致している。このことから、 SiCl_2 および SiCl の2つの脱離過程が完全な並列反応であるといえる。

これらの脱離過程は同じ吸着サイトから二種類の脱離が起こる並列反応であり、 SiCl 脱離反応の次数が1次で、 SiCl_2 の脱離反応の次数が2次であるということから、次のことが明らかになった。

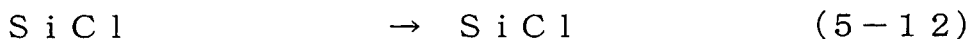
Cl_2 の吸着過程



SiCl_2 の脱離過程



SiCl の脱離過程



表面に吸着した塩素が、 SiCl の状態のみで存在するということは、前述の光電子分光法による結果^{20,21)}と矛盾しない。図5-10にSi(100)表面における塩素の反応を模式的に示す。塩素分子が表面に吸着し、解離して SiCl を形成する。形成された SiCl は、表面で他の SiCl と再結合し SiCl_2 を形成し脱離していく。また、基板温度が高い場合には、 SiCl が表面から脱離してくる。この2つの過程は、並列反応であり反応速度定数に応じた競合過程として理解することができる。

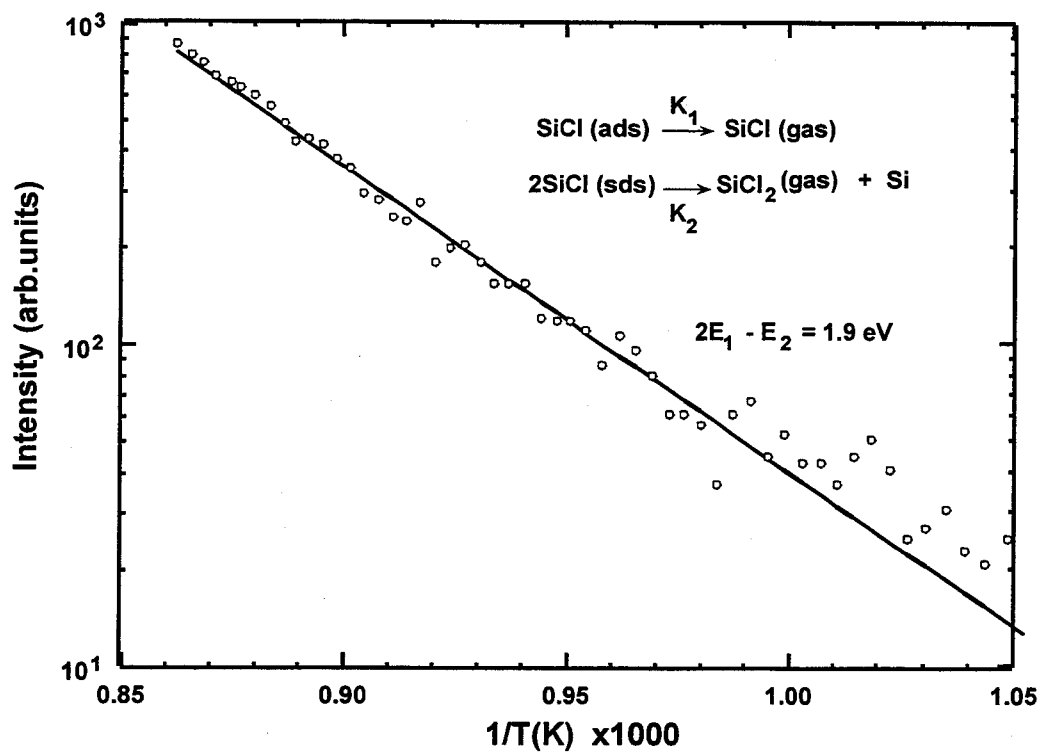


図5-9 SiClの脱離強度のアレニウスプロット

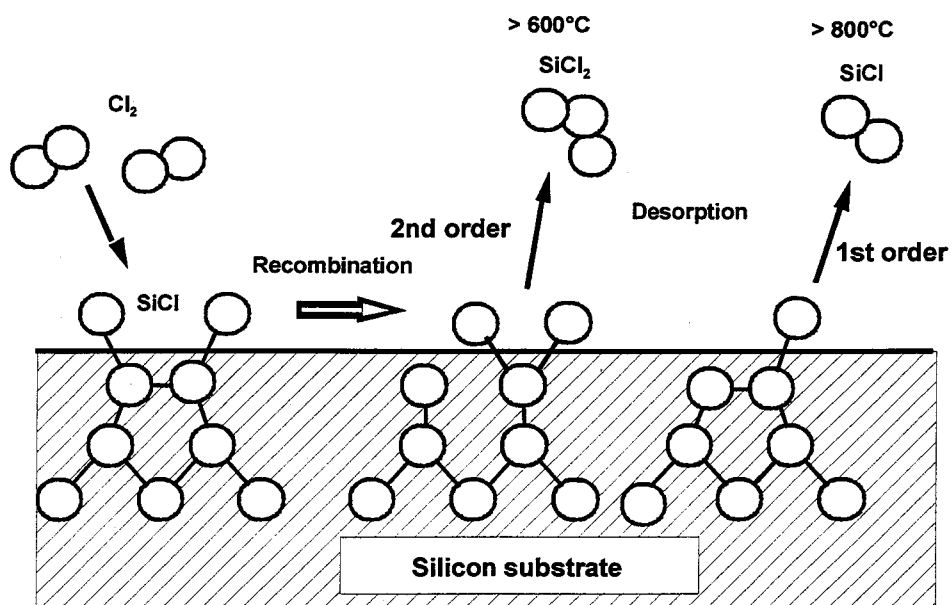


図5-10 Si(100)2x1表面での塩素分子反応の模式図

5.3.4. Si (111) 7 x 7 上での反応機構

Si(111) 表面でも前節と同様の実験を行い、Si(100)2x1 表面と同様な反応機構でエッチングが進行していくことが実験的に明らかになった。Si(111)7x7 表面では、この表面でのみ起こる反応もある。これは、前節の反応が起こる温度より低い温度でおこる反応であり、異なった反応機構を持っている。

図5-11は清浄な Si(111)7x7 表面に塩素分子線を照射したときの脱離物の基板温度依存性を調べたものである。図5-2に示した Si(100)2x1 表面の結果とほぼ同じであり、基板温度が600℃を越えたところで急激にエッチング反応が進行していることがわかる。これは、前節で述べた Si(100)2x1 表面で起こっている反応と同じ反応過程によるものである。しかし、450℃付近に新たなピークが SiCl^+ と SiCl_2^+ のスペクトルに見出された。この低温で起こる脱離反応は Si(100) 面では見られず、Si(111)7x7 面のみで観測される。このピークの SiCl^+ と SiCl_2^+ の強度比は、600℃以上の温度で脱離する SiCl_2 の強度比と同じであることから、脱離物は SiCl_2 であると考えられる。また、450℃で起こる SiCl_2 の脱離がステップにならずピークを持つということは、基板温度が高くなっても SiCl_2 がある程度脱離してしまうとその脱離が減少することを意味している。これは、この低温でおこる脱離反応に関与するシリコン原子数が限定されているためと考えられる。

450℃の低温でおこる SiCl_2 の脱離反応は、清浄な Si(111)7x7 表面に塩素分子線を照射したときのみ起こり、しかも一度しか観測されない。図5-12は、塩素分子線を照射しながら基板を300℃から500℃まで2℃/sの昇温速度で加熱し、その後300℃まで急冷したのち再度500℃まで同じ昇温速度で加熱した時の SiCl_2 の脱離強度を調べたものである。一回目の昇温時には450℃で SiCl_2 の脱離が観測されるが、2度目の昇温時にはこのピークは観測されない。この実験結果から、450℃の脱離は Si(111)7x7 表面に塩素を暴露したときに1度だけ起こる反応であり、Si(111)7x7 表面構造に反応サイトがあると考えられる。

この低温で起こる SiCl_2 の脱離反応は、TPD 法 (Temperature Program Desorption) でも観測された。図5-13は塩素分子線の強度を一定にし照射時間を変化させたときの、TPD スペクトルである。 SiCl^+ と SiCl_2^+ の比から SiCl_2 が脱離物であると考えられる。図5-13に示すように塩素分子線の照射時間が短い場合には、1つのピークしか TPD スペクトルにはみられず、そのピーク温度は600℃と分子線散乱法で求めた値とほぼ一致している。照射時間が5秒を越えると TPD スペクトルの低温側にもう1つの脱離ピークが出現する。このことは、低温で観察される脱離ピークが塩素被覆率の高いときにのみ出現することを示している。また、この脱離の温度は、分子線散乱法で求めた温度と良く一致しており、同様の反応機構によって脱離したと考えられる。George らは、LITD 法 (Laser-Induced Thermal Desorption) を使い同様の温度で塩素の吸着状態が変化する事を見出している^{25, 26)}。

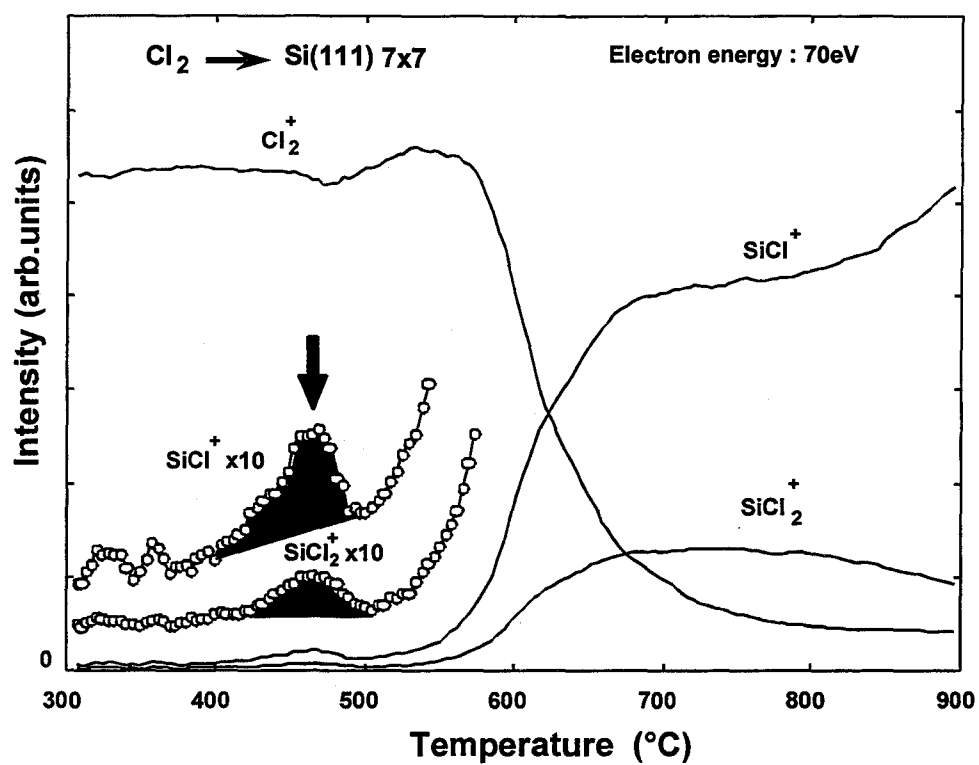


図 5-1-1 Si (111)7x7表面から脱離してくる分子の基板温度依存性

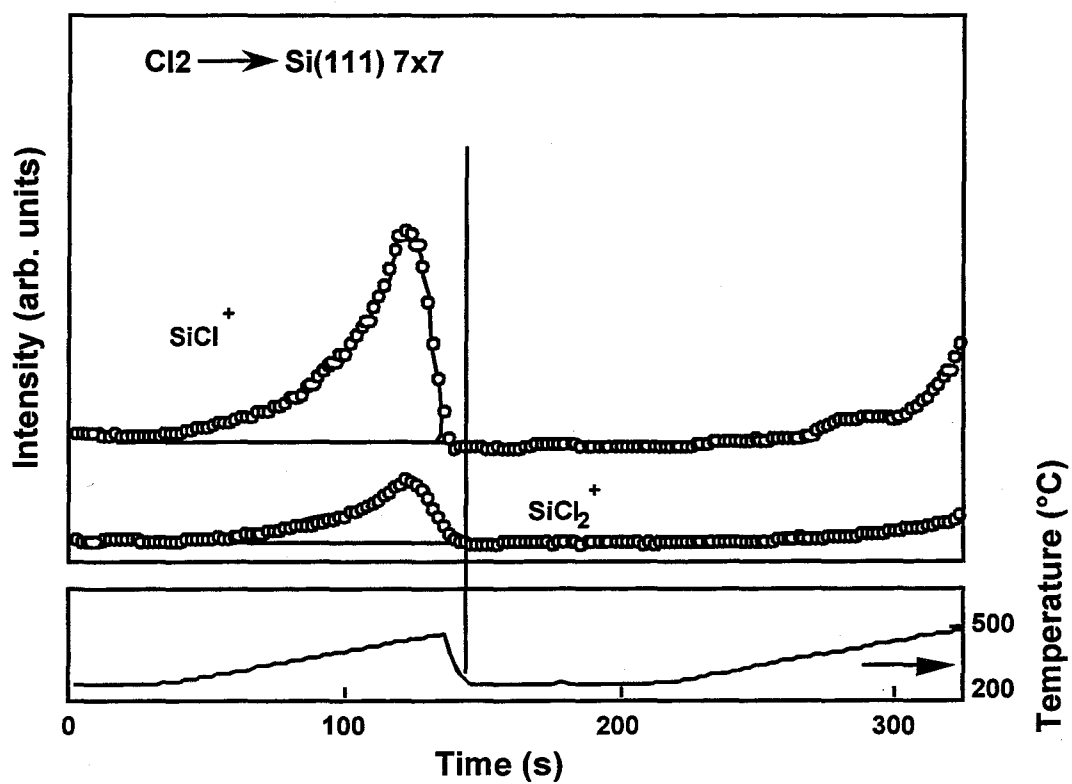


図 5-1-2 塩素分子線を照射しながら昇温したときの脱離物の基板温度依存性

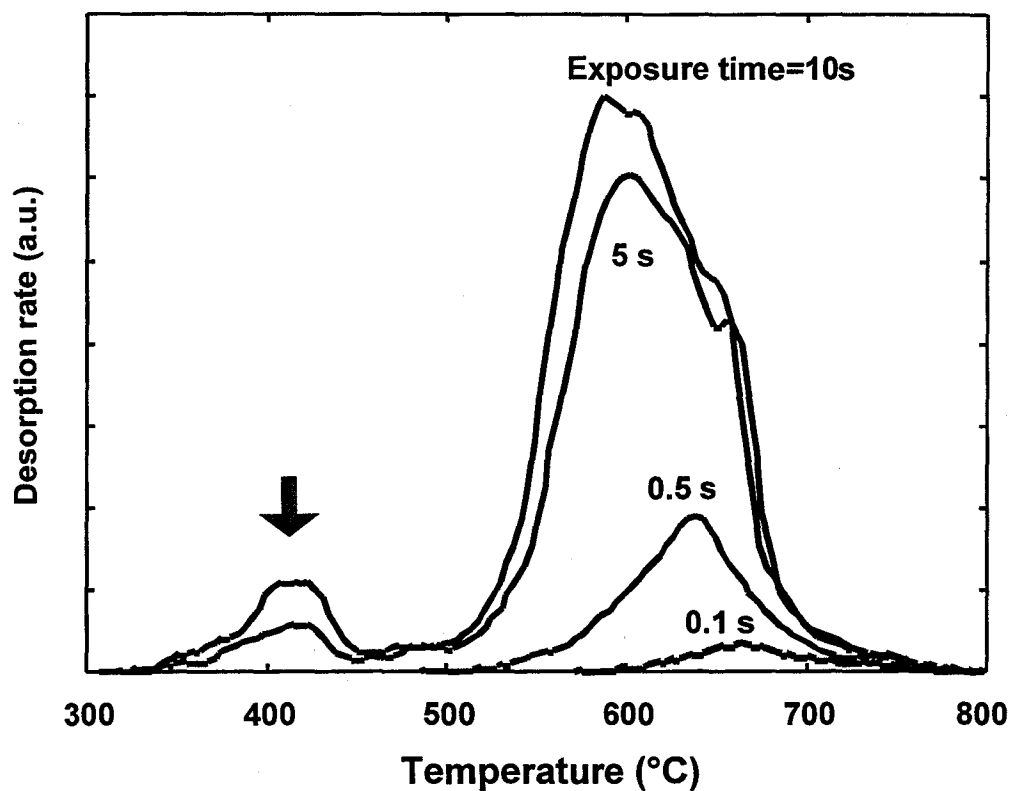


図5－13 塩素分子暴露時間を変化させたときのTPDスペクトル

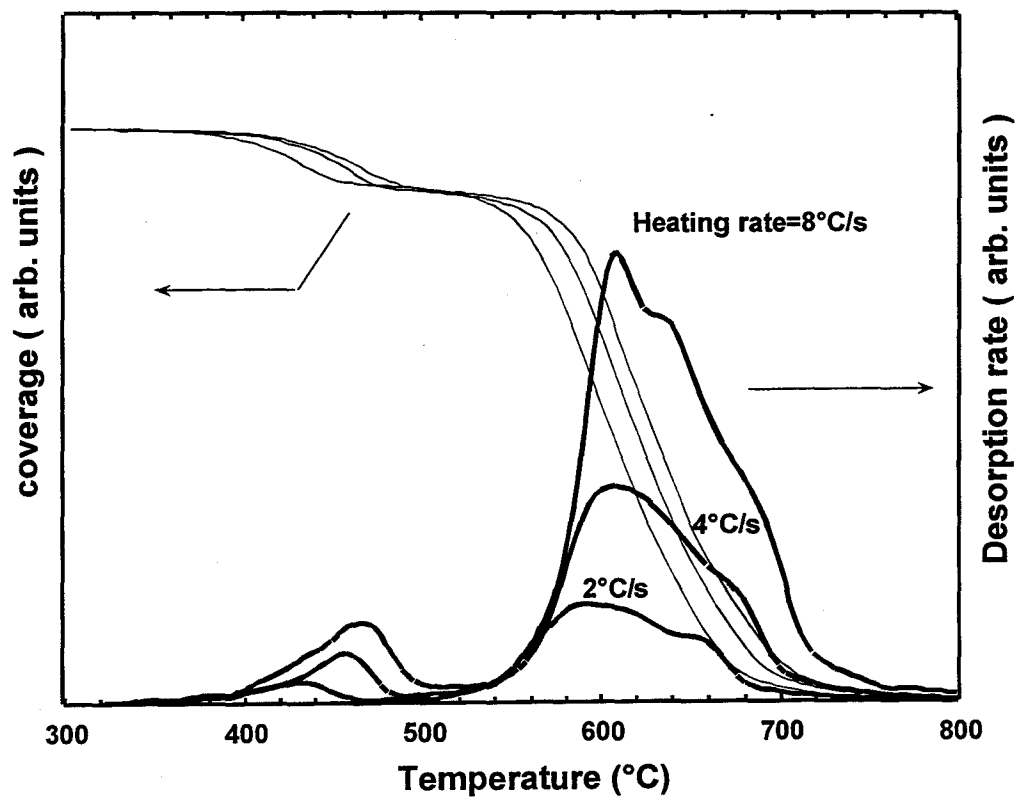


図5－14 種々の昇温速度で測定したTPDスペクトル

この低温での SiCl_2 の脱離機構を調べるために、20秒間塩素分子線を照射した後、昇温速度を $0.5 \sim 16^\circ\text{C}/\text{s}$ の範囲で変化させたスペクトルを Taylor と Wainberg ら⁴²⁾ によって提案された手法を用いて解析をおこなった。図5-14に20秒間塩素分子線を照射したのち、昇温速度を変えたときの TPD スペクトルと、その温度での塩素被覆率を示す。塩素被覆率は、異なる時間塩素分子線を照射した表面の TPD のスペクトルを積分することによって初期被覆量を求め、その飽和吸着量を 1 ML として求めた。TPD 法においては、基板温度の上昇とともに塩素が表面から脱離し被覆率が減少していくことがわかる。さらに、塩素被覆率がある値をとるときの基板温度が、TPD 法の昇温速度が速いほど高い温度になっていることがわかる。また、その温度での塩素の脱離速度は測定されている。すなわち、ある一定の塩素被覆率のときの脱離速度をさまざまな基板温度で測定することが、TPD 法においては昇温速度を変えることにより実現することができる。図5-14で測定した TPD スペクトルを使って、ある一定の塩素被覆率のときの脱離速度と基板温度の関係をプロットしたものが図5-15である。この解析で用いたデータの温度範囲は、 550°C 以上の温度であり前節で述べた $\text{Si}(100)$ 表面で見られた高温における SiCl_2 の脱離反応に対する解析となっている。図中には、0.1~0.7 ML までの塩素被覆量のときの脱離速度が示してあり、このアレニウスプロットの傾きから活性化エネルギーが求まる。この塩素被覆量の範囲において、 SiCl_2 の脱離反応の活性化エネルギーは、 $3.2 \sim 3.9\text{eV}$ であり、前節で求めた $\text{Si}(100)$ 上での活性化エネルギー（図5-8） 3.6eV と非常に近い値となっており、同じ脱離メカニズムであるといえる。

同様に 450°C で起こる SiCl_2 の脱離反応に対する解析を行った。その結果を図5-16に示す。図に示すように低温における塩素脱離の活性化エネルギーと塩素被覆率の依存性はほとんどなく、活性化エネルギーは、 2.1eV であることがわかった。図中に示してある塩素の被覆率は、低温の脱離を起こす塩素吸着サイトにいる塩素の被覆率である。

450°C でおこる SiCl_2 の脱離反応の次数を調べるために、図5-17に示すように被覆率と脱離速度の関係をプロットした。このようなプロットは、オーダプロットと呼ばれており、その傾きが表面反応の反応次数を与える。図中には、反応次数が1の場合と2の場合の傾きも合わせて示してある。このグラフから明らかなように基板温度に依らずこの反応は1次の反応次数を持っている。

前節で述べたように 600°C でおこる SiCl_2 の脱離は2次反応であり、その活性化エネルギーは 3.6eV である。一方、同じ SiCl_2 の脱離反応でも 450°C で起こる反応は、1次反応でありその活性化エネルギーは 2.1eV である。このように同じ SiCl_2 脱離反応でもその反応機構が大きく異なっている2つの過程があることが明らかになった。反応次数が1次であるということは、 SiCl_2 は表面で形成されておりその脱離が律速過程であることを意味している。また、この低温の脱離反応が $\text{Si}(111)7\times 7$ 表面でのみ観測されることから、高温の反応とは異なった吸着サイトで SiCl_2 が形成されたと考えられる。

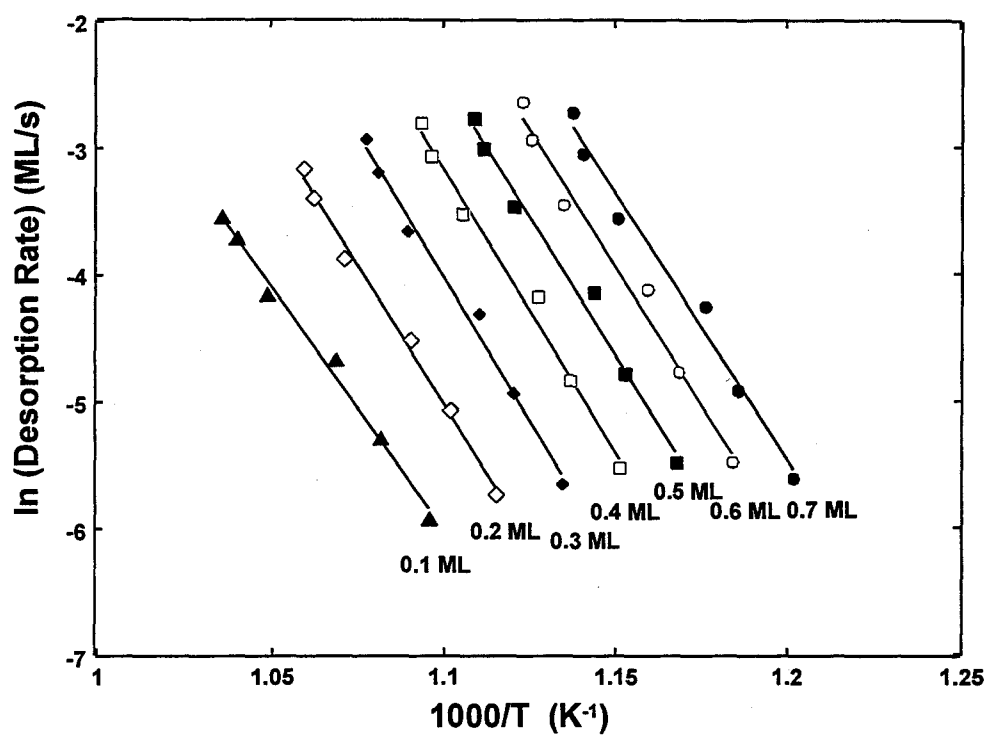


図 5-15 TaylorとWainbergらの方法で求めた SiCl_2 分子脱離のアレニウスプロット

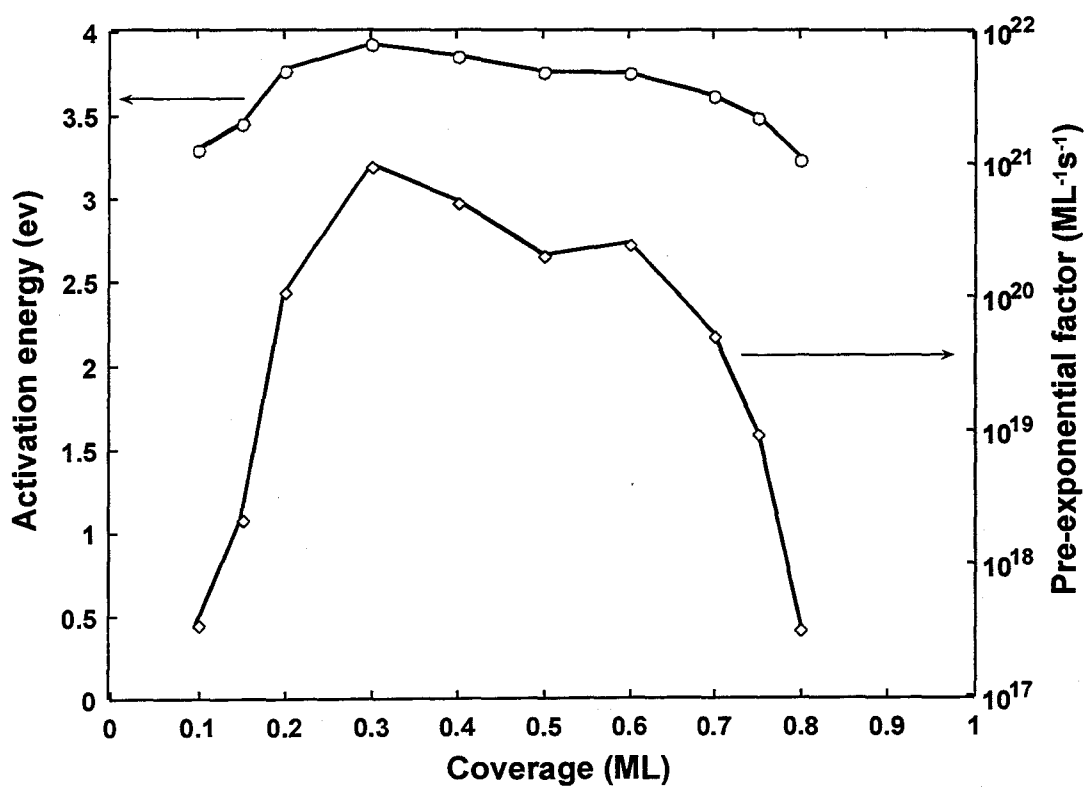


図 5-16 TPDで求めた活性化エネルギーの被覆率依存性

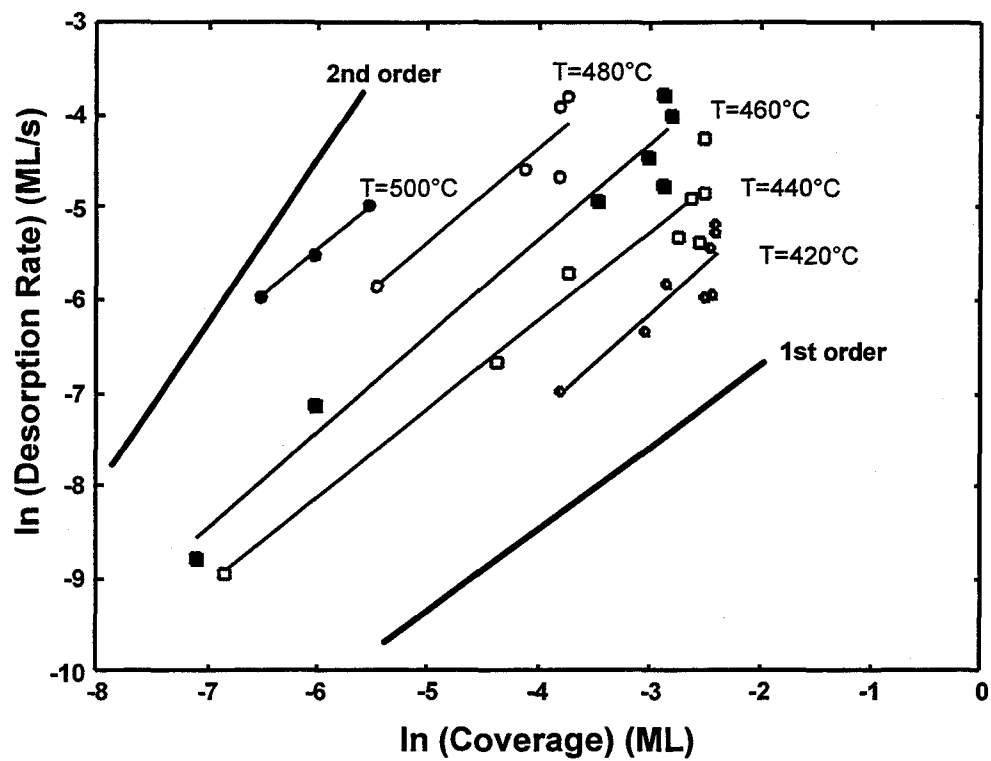


図 5-17 SiCl_2 分子脱離のオーダープロット

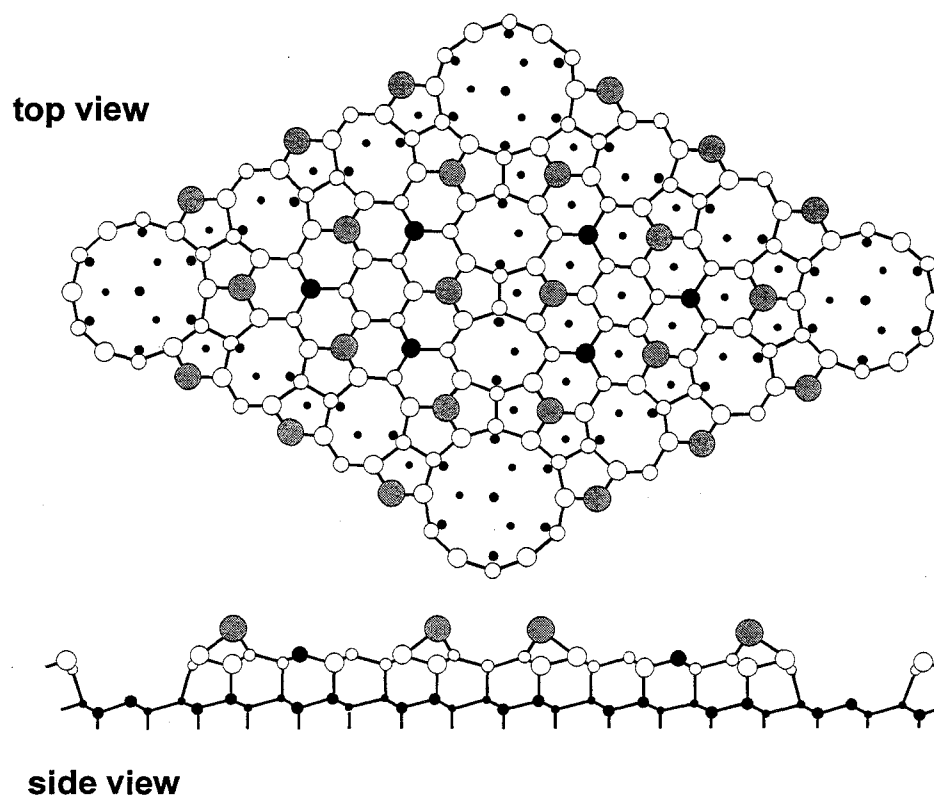


図 5-18 $\text{Si}(111) 7 \times 7$ 表面の DAS モデル

清浄な Si(111)7x7 表面の構造は、図 5-18 に示すような高柳ら⁴³⁾によって提案された DAS モデル (Dimer-Adatom-Stacking-fault) が、多くの実験事実によって支持されている。このモデルの特徴は、表面の半分が積層欠陥を持ち、その境界がダイマー列をなしている。また、表面のダングリングボンドの数を減らすためにアドアトムを置いている。このように Si(111)7x7 表面には、ダイマー、アドアトム、積層欠陥などの異なった状態の種々の原子が存在しており、その反応性も異なっていると考えられる。表面で SiCl_2 を形成すること、その数が 0.1~0.2 ML 程度であることから、低温で脱離する SiCl_2 の反応サイトはアドアトム上で起こると考えられる。

Boland らは最近 STM を使って塩素吸着表面がアニールによってどのように変化するかを調べた¹⁴⁻¹⁶⁾。その結果によると、低温アニール後の表面からアドアトムが無くなり、下地のシリコン層が露出している様子が観測された。このことは、低温アニールによって表面に存在していたアドアトムが脱離したことを示している。また、彼らはアドアトムが脱離したあとも表面には塩素が吸着していることを STS 測定により示しており、すべての塩素が脱離する 600°C より低いアニール温度でアドアトムの脱離が起こることを明らかにした。この結果は、アドアトムが塩素と反応し塩化物を形成し、選択的に脱離することを示している。この実験結果は TPD 法で見出された低温で SiCl_2 が脱離するという結果とよい一致を示している。

さらに、前章で述べたように光電子分光法による実験でも、 SiCl_2 や SiCl_3 が表面で形成され低温で脱離することが報告されている。しかし、いずれの実験も塩素原子と分子の混ざった塩素ガスを表面に暴露しているという問題があり、低温での脱離物の形成過程に関して議論することができなかった。塩素原子を全く含まない塩素分子線実験を行った結果により、低温での脱離物である SiCl_2 は塩素原子の吸着によって形成されることが明らかになり、1 次の脱離過程を有していることが明らかとなった。さらに、この脱離反応がアドアトム上でのみ起こる反応であると考えられ、塩素分子とシリコンとの反応がシリコン原子の状態に依存した反応であることもわかった。

Si(111)7x7 表面上での塩素の反応を模式的に図 5-19 に示す。アドアトム上では主に SiCl_2 が形成され 450°C で 1 次の脱離過程で飛び出していく。また、 SiCl の状態で吸着している塩素は 600°C 以上で再結合し SiCl_2 として脱離していくこの反応過程は Si(100) とほぼ同じである。

5.4. HCl の表面反応

塩素分子の反応・脱離していく過程については、今まで述べたように解明が進んだが、表面に他の分子が共吸着した系でどのように反応し、脱離していくかという問題は、実用的な観点から見て非常に重要である。ここでは、水素と塩素の共吸着系を取り上げた。

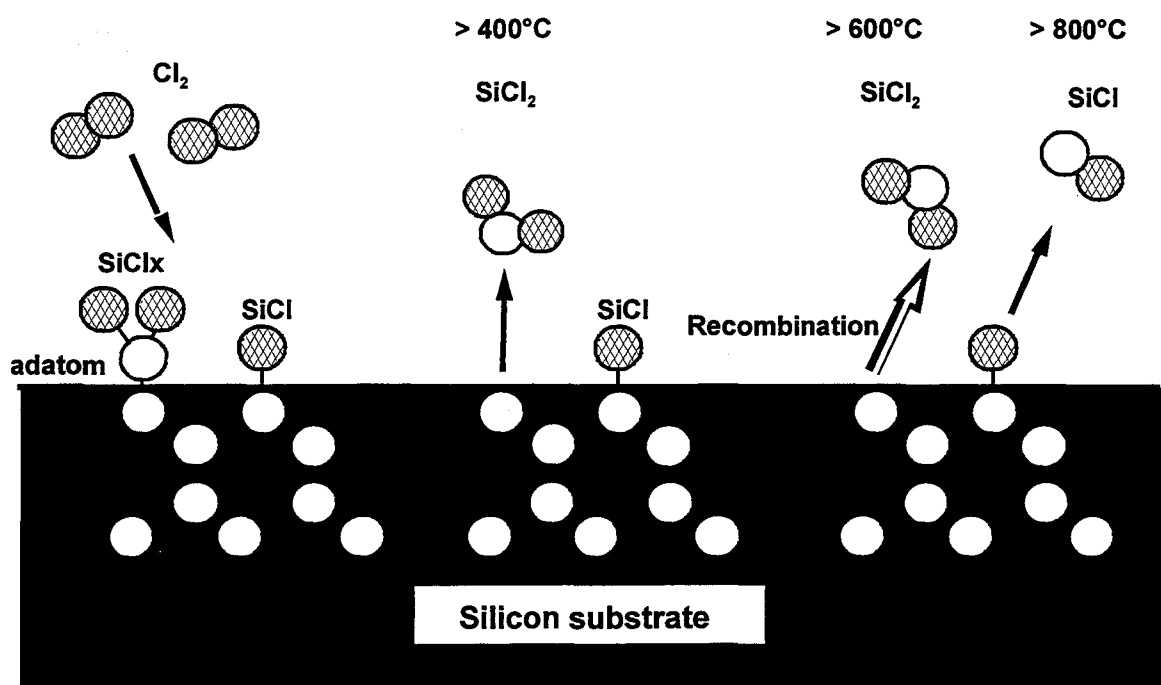


図 5-19 Si (111) 7x7 表面での塩素分子反応の模式図

5.4.1. 水素吸着表面の構造

CVDなどの半導体の製造プロセスでは、還元性である水素雰囲気が多く用いられている⁴⁴⁾。そのため、シリコン表面での水素吸着面の性質は古くから興味を持たれ、赤外分光法や電子エネルギー損失分光法(EELS)、STMなどを用いてその構造が調べられてきた⁴⁵⁻⁸³⁾。Si(100)面上での水素吸着構造を図5-20に示す。図5-20の(a), (b)に示すようにSi(100)面上では2つの吸着構造をとることが知られている⁴⁵⁻⁴⁸⁾。図5-20-(a)は、Si(100):2H(1x1)表面と呼ばれるものであり、表面のシリコン原子1個に2つの水素原子が結合している構造(ダイハイドライド構造)である。水素原子は、この表面から300℃以下の基板温度で水素分子として脱離していくだけでなく、低い確率ではあるがシラン(SiH₄)やジシラン分子(Si₂H₆)としても脱離していくことが知られている⁵⁰⁻⁵²⁾。図5-20-(b)はSi(100):H(2x1)表面と呼ばれるものであり、水素原子1個が表面のシリコン原子1個と結合(モノハイドライド)している。

この水素吸着表面は、(a)のダイハイドライド構造より熱的に安定であり、吸着水素原子はより高い温度で水素分子として表面から脱離していく。水素吸着表面からの水素分子脱離の様子をTDSで調べた結果を図5-21に示す。水素吸着表面は、シリコン基板をフッ酸溶液で洗浄処理することにより形成したものである。フッ酸処理後の表面構造は赤外分光法で詳細に調べられており、(a)のダイハイドライド構造と(b)のモノハイドライド構造の入り交じった構造になっていることが明らかになっている⁵³⁻⁵⁸⁾。この表面を加熱すると室温付近から徐々にダイハイドライド構造から水素分子の脱離が見られている。このときのTDSのスペクトルの形状は、1次脱離でも2次脱離でもなくはっきりした脱離次数を持たない脱離スペクトルになっている。

ダイハイドライドからの水素の脱離した表面には、モノハイドライド構造だけになることは多くの実験から明らかになっている⁵⁰⁻⁸³⁾。このモノハイドライド構造からの水素の脱離は、400℃以上の基板温度で起こる。これらの2つの過程によって水素分子が脱離するため、図5-21に示すように2つのピークを持つ。高温550℃付近で脱離ピークを持つモノハイドライド構造からの脱離の次数は、1次であることがわかっている^{76,77)}。シリコン原子に1個の水素原子の吸着しているモノハイドライド構造からの水素分子の脱離が1次であるということは、水素脱離機構が単純ではないことを意味している。

現在のところ、この水素分子の1次脱離機構については次のようなモデル⁸⁰⁾が妥当であると考えられている。1つのシリコンダイマー上に2つの水素原子が吸着した構造は、ランダムに吸着した構造よりエネルギー的に低くなる。このため、吸着した水素原子はシリコン表面を移動し、ダイマーに2個水素原子が吸着した構造となる。この同じシリコンダイマーに吸着した2つの水素原子が、1つの水素分子となって表面から脱離していく過程が律速となる。このとき、ダイマー上で2つの水素原子から水素分子が形成されるためには、ダイマー原子が振動して水素原子同士を近づけるこ

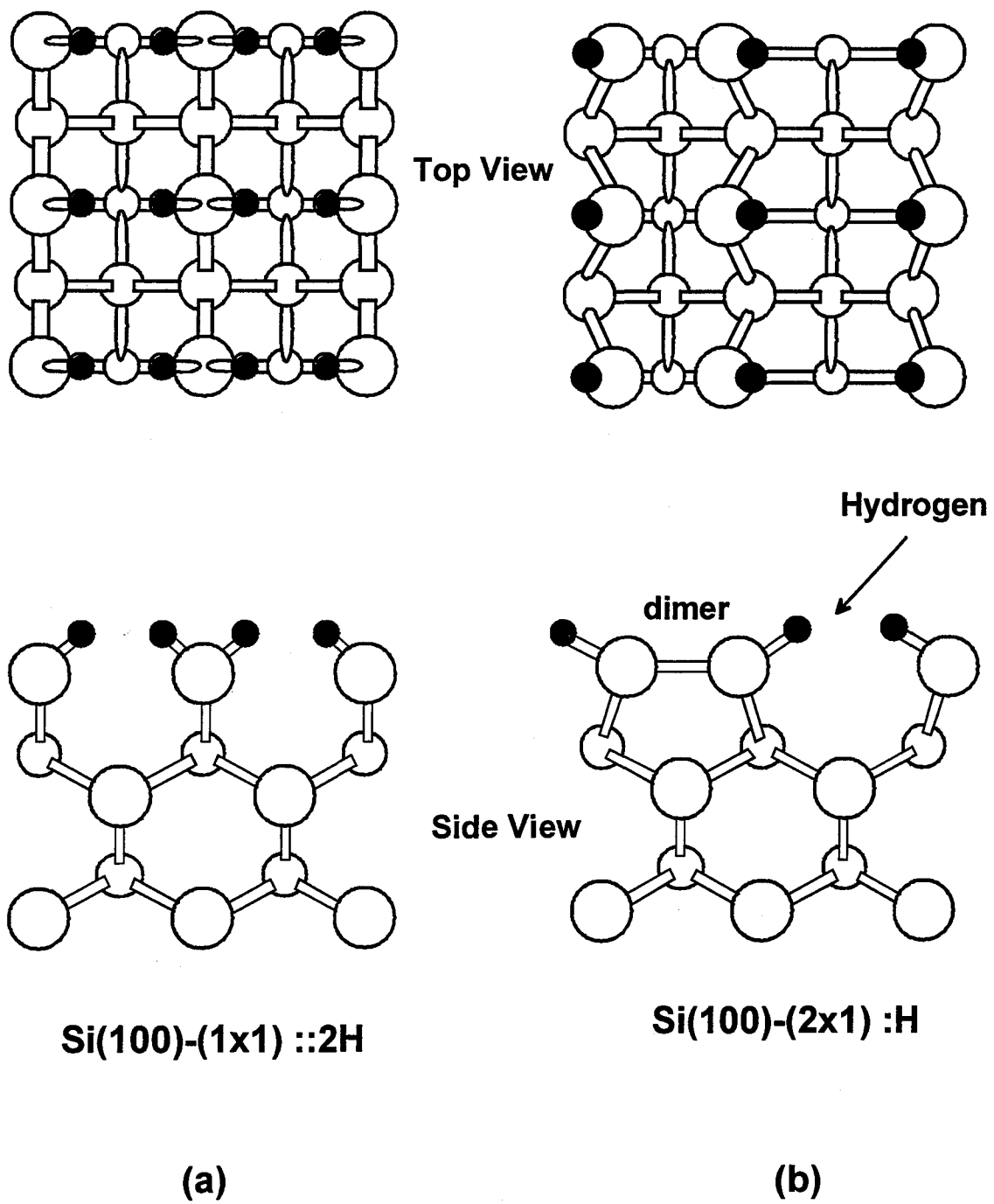


図 5 - 8 Si(100)2x1とSi(100)::2H 1x1表面の原子構造図

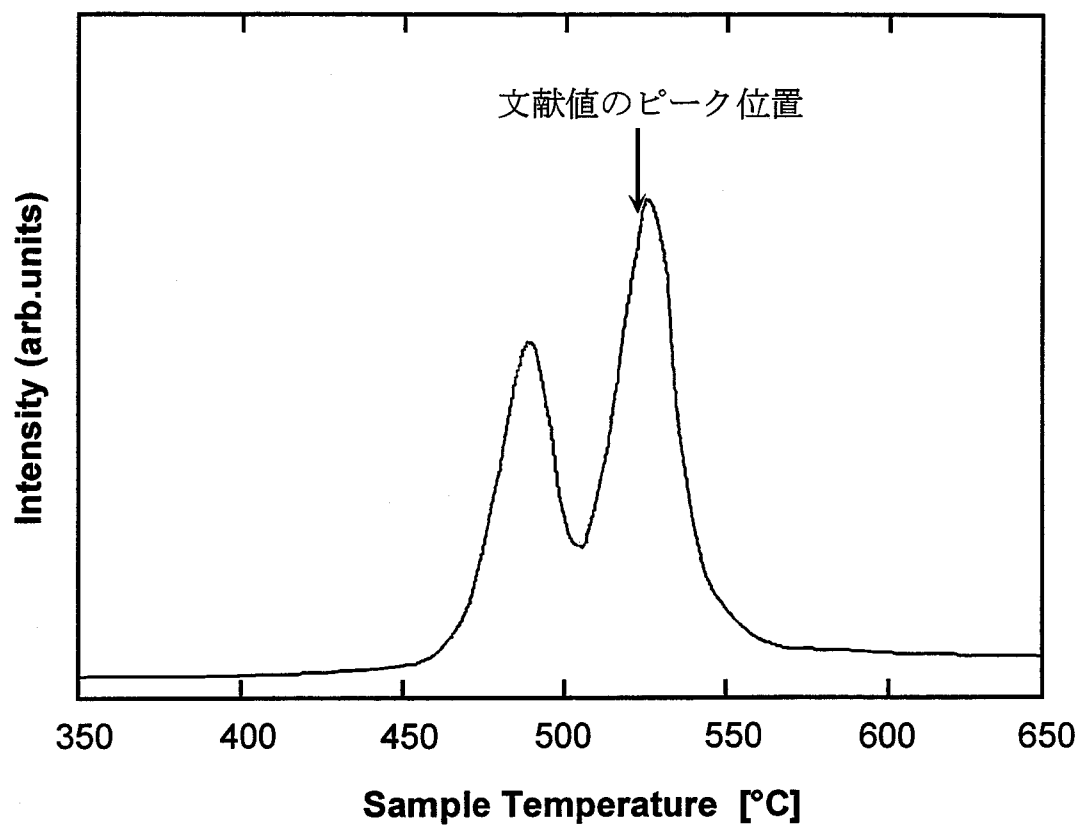


図 5-21 水素吸着表面の TPD スペクトル

とが必要であり、このため水素分子の脱離が1次となっているというモデルである。このモデルは、水素分子がシリコン表面に吸着しにくいという実験事実の説明^{45, 46)}も同時に可能となり水素吸着・脱離において基板シリコン原子が重要な役割を演じていることを示している。このように水素吸着の状態やその脱離については近年急速に理解が進んでおり、シリコン表面の特異性を示す典型的な一例である。

5.4.2. HCl 吸着表面の脱離スペクトル

超高真空中で清浄化した Si(100)2x1 表面に HCl 分子線を衝突させ、表面に吸着させた表面の TDS スペクトルを測定し、水素原子と塩素原子の共吸着した系での反応について調べた。図5-22に HCl を Si(100)2x1 に吸着させた表面の典型的な TDS スペクトルを示す。吸着表面からは、 H_2 、HCl、 $SiCl_2$ の三種類の分子の脱離が観測された。 H_2 と $SiCl_2$ の脱離強度は強いが HCl の脱離強度は著しく弱い。脱離量を見積もるためには、これらの3種類の四重極質量分析計に対する感度比で補正することが必要である。 H_2 と HCl のガスの相対感度比は、 $H_2 : HCl = 1 : 3.36$ であり HCl 分子は水素より3倍程度感度は高い。しかし、HCl の脱離強度が低いということは、吸着した HCl 分子は H_2 や $SiCl_2$ として脱離しやすいことを示している。HCl 分子は、シリコン表面で解離吸着していると理論的に予想されているが、解離した水素原子と塩素原子が再結合して表面から脱離する確率が低く、水素原子は水素原子同士と結合して水素分子として脱離していく。

HCl と H_2 分子のボンドの強さは、HCl 分子が 103.13 kcal/mol と H_2 分子が 104.16 kcal/mol とほとんど同じである。また、この2つの分子のシリコン表面からの脱離温度は、50℃と変わらないことから、これらの分子の生成エネルギーはほとんど同じであると考えられる。しかし表面からの脱離強度は、水素分子が非常に強い。このことは、5.4.1. 節で述べたように水素の特殊な脱離メカニズムと関係していると考えられる

水素と塩素の共吸着した系の脱離の活性化エネルギーを 3.2. 節で示したような Taylor と Weinberg らの提案した手法を使って TDS のスペクトルから解析した。この手法では、昇温加熱の速度を変化させ、数本の TDS スペクトルを測定し解析を行うものである。本実験では、昇温速度を 0.5-16 °C/s に変化させて TDS の測定を行った。その解析結果を図5-23に示す。表面の水素被覆率が同じときの脱離速度と基板温度の関係をプロットしたものである。この図の傾きが、ある表面被覆率の時の脱離の活性化エネルギーを与える。

図5-24に H_2 と $SiCl_2$ の脱離の活性化エネルギーを塩素と水素原子の表面被覆率の関数として示してある。この図から明らかなように、 H_2 と $SiCl_2$ の脱離の活性化エネルギーは、表面被覆率が高くなるに従って少しずつ増加しているが、被覆率によらずほぼ一定の値となっている。図中に示したように、塩素だけ吸着した表面での活性化エネルギーは、3.9 eV であり、HCl 吸着表面の測定値とよく一致している。これは、水素脱離後には塩素のみが表面に残っていることから、

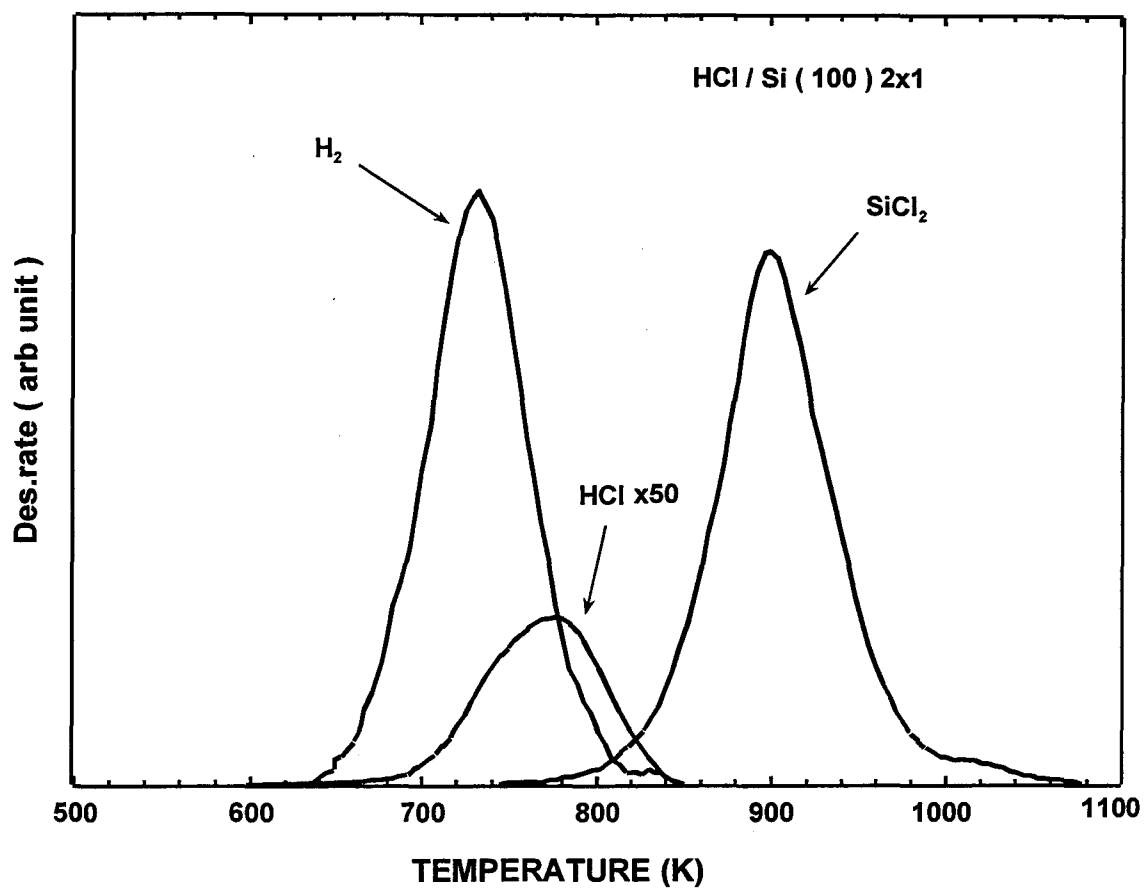


図 5-22 HCl 吸着表面のTPDスペクトル

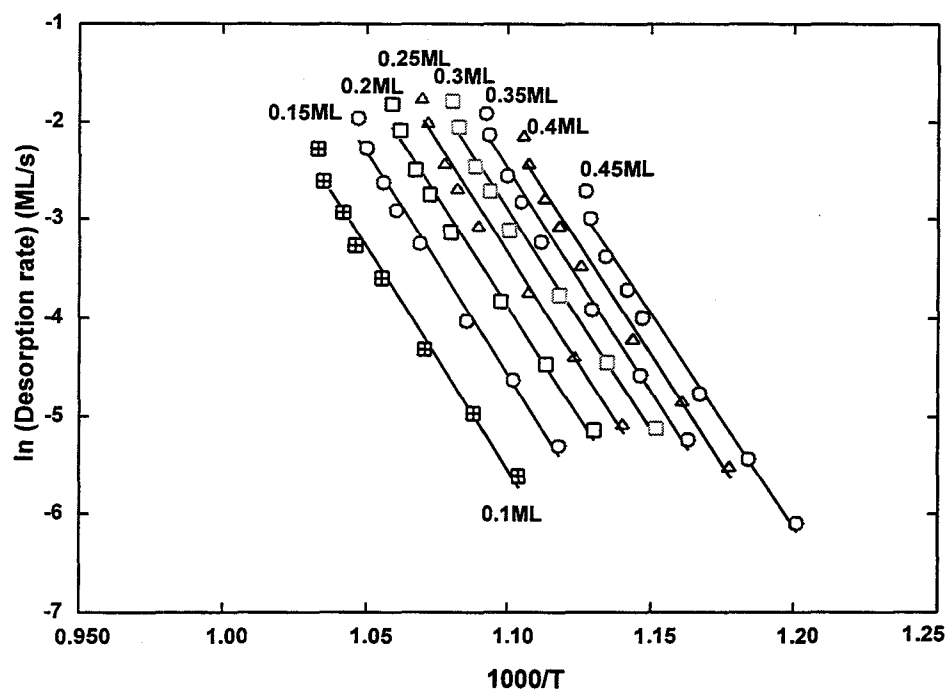


図5-23 TPDスペクトルの解析結果

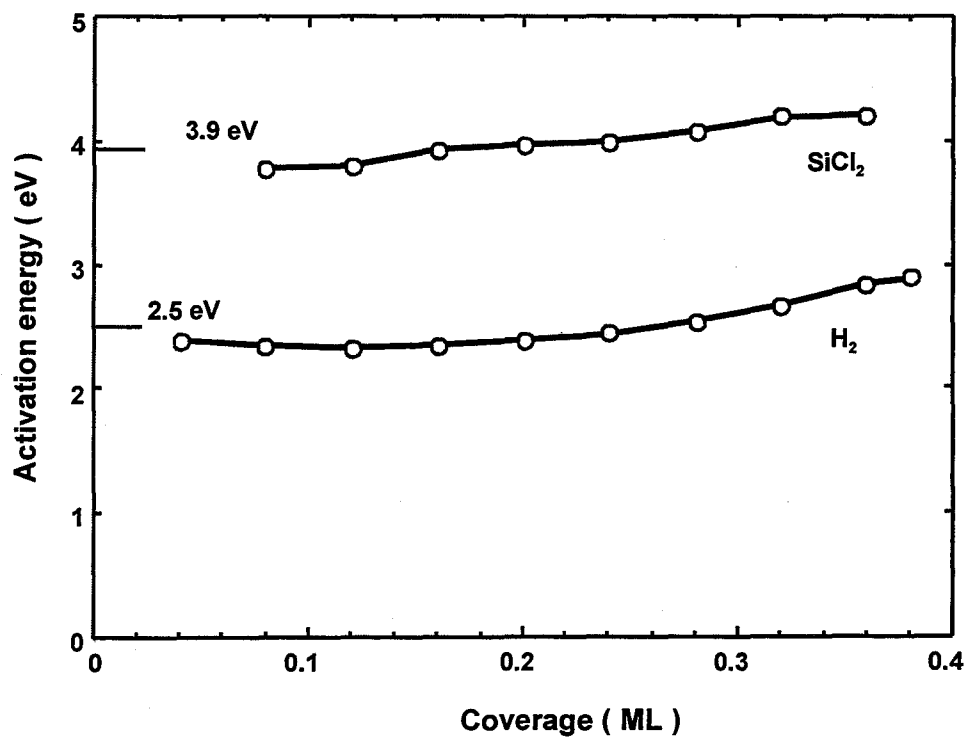


図5-24 TPDスペクトルから求めた塩素と水素の活性化エネルギーの被覆率依存性

塩素吸着面とほぼ同じ活性化エネルギーになったのも妥当である。水素分子の脱離の活性化エネルギーは2.5 eV と報告されているが、この値は今回 HCl を吸着させた表面の TDS スペクトルから得られた値とよく一致している。このことは、水素分子の脱離は塩素原子の共吸着によらないということを示唆している。

次に、HCl の初期吸着量を変えて TDS スペクトルの測定を行った。昇温速度を一定にした場合には、初期吸着量を変えると脱離反応の次数に応じて脱離のピーク温度が変化する。脱離の次数が2次以上の時には初期被覆率が高くなるに従ってピーク温度が低くなる。これは、2次以上の反応次数を持つときには被覆率が高いほど脱離速度が速くなるためである。図5-25の SiCl₂ の脱離にはピーク温度の低下が被覆率の増加に伴って見られ、すでに述べたように塩素吸着表面の SiCl₂ の脱離が2次であるということとよく一致している。また、水素吸着表面の脱離の次数は、5.4.1. 節で述べたように1次であることが知られており、シリコン表面からの水素の脱離を特徴づけている。HCl の吸着した表面からの H₂ の脱離スペクトルのピーク温度は、初期被覆率によらず一定であり、水素原子のみ吸着した表面と同じ1次脱離の特徴を有している。先ほどの TDS スペクトルの解析から求めた脱離の活性化エネルギーが水素吸着表面とよく一致しているということから考えると、塩素水素の共吸着系ではそれぞれほとんど相互作用せずに脱離が進行していくと考えられる。

このことをさらに詳細に調べるために、HCl の吸着表面の等温脱離法により H₂ と SiCl₂ の脱離の様子を観測した。等温脱離法とは、3.4. 節で述べたように初期被覆率と基板温度を一定に保ち脱離してくる分子の強度の時間変化を調べる手法である。図5-26に等温脱離法で調べたときの水素分子の脱離強度の時間変化を示す。このスペクトルのように吸着した水素原子は、表面から脱離し時間とともに吸着量が減少して脱離強度も弱くなる。このようなスペクトルを図5-27に示すように整理すると、脱離反応の次数がわかる。この図に示すように、水素の脱離は1次の反応であることが等温脱離法からもわかった。また、塩素の脱離についても同様の実験を行い、脱離反応の次数が2次であることもわかった。

このように水素と塩素の共吸着した表面からの脱離は、塩素や水素が単独で吸着した表面から脱離反応とほとんど同じ活性化エネルギーを持ちその反応次数も同じであり、同一の脱離機構を持つことがわかった。このことは、吸着した塩素原子と水素原子同士の相互作用が弱く、そのために HCl として表面から脱離する確率が低くなっていると考えられる。このことは、吸着水素原子が同一のダイマーに優先的に吸着するというモデルとも矛盾がない。

5.5. まとめ

塩素分子のシリコン表面上での反応過程を調べ、吸着状態や反応過程が1つではなく様々な過程を持つ複雑な反応系であることを明らかにした。

塩素分子の吸着状態は Si(100)2x1 表面の場合には SiCl のみであるが、Si(111)7x7 表面の場合には SiCl 以外に SiCl₂ や SiCl₃ のような高次の

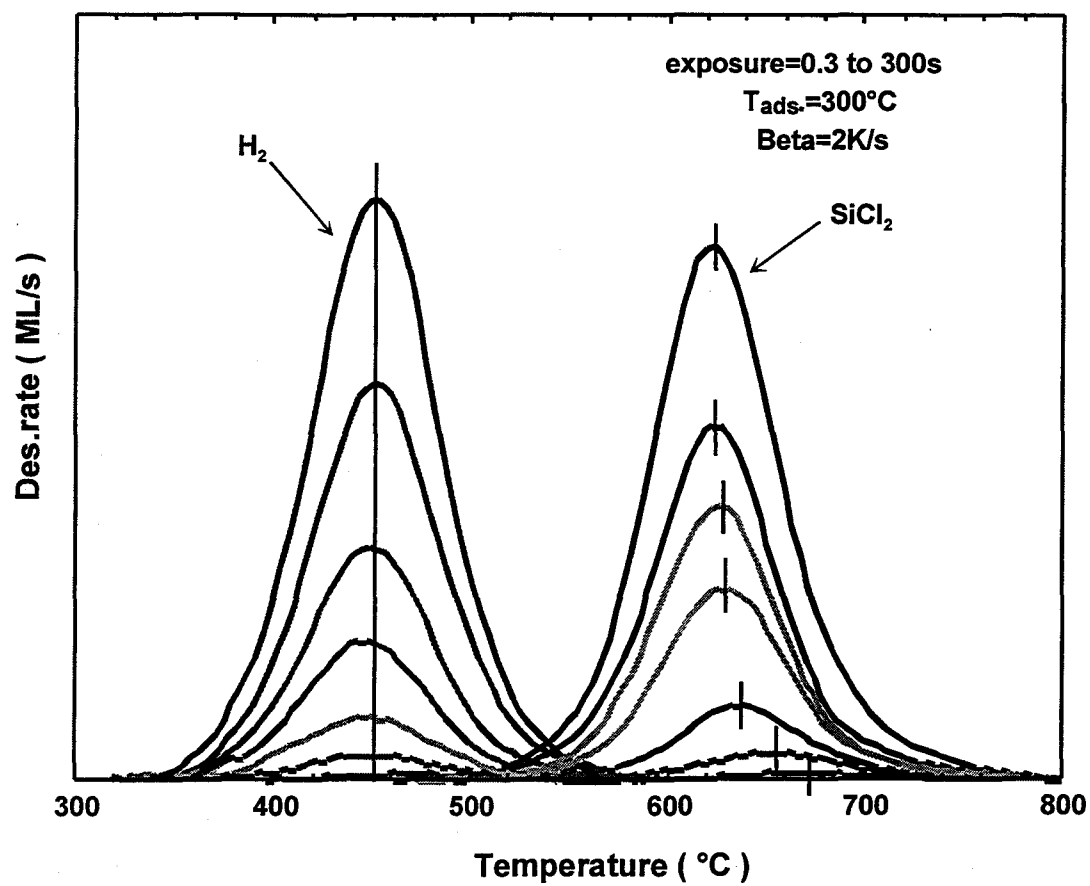


図5-25 HCl暴露量を変化させたときの $SiCl_2$ 分子脱離のTPDスペクトル

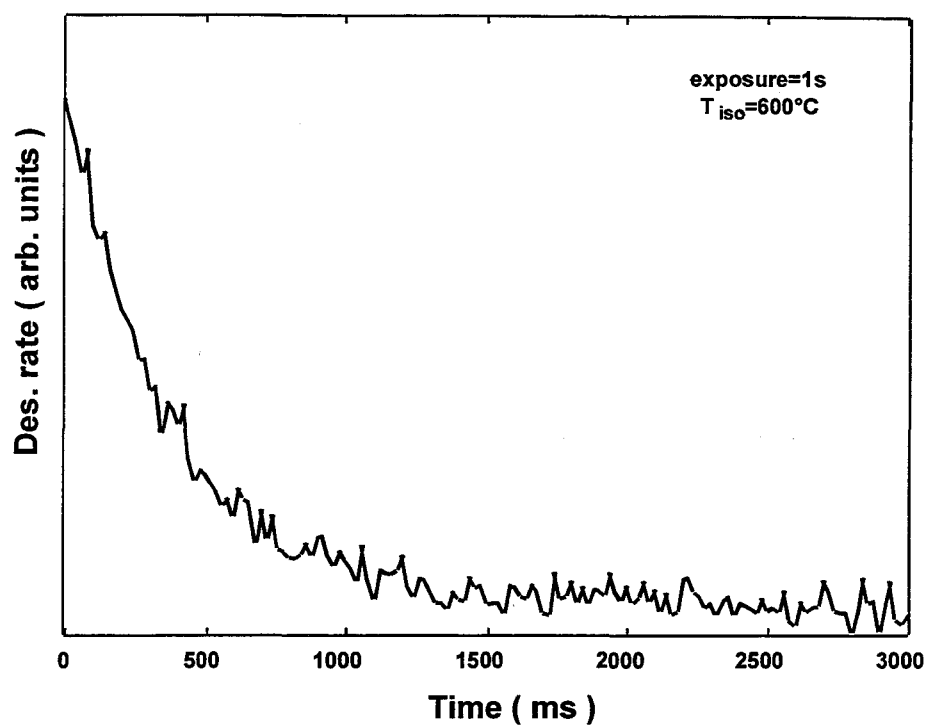


図 5-26 水素分子脱離の等温脱離スペクトル

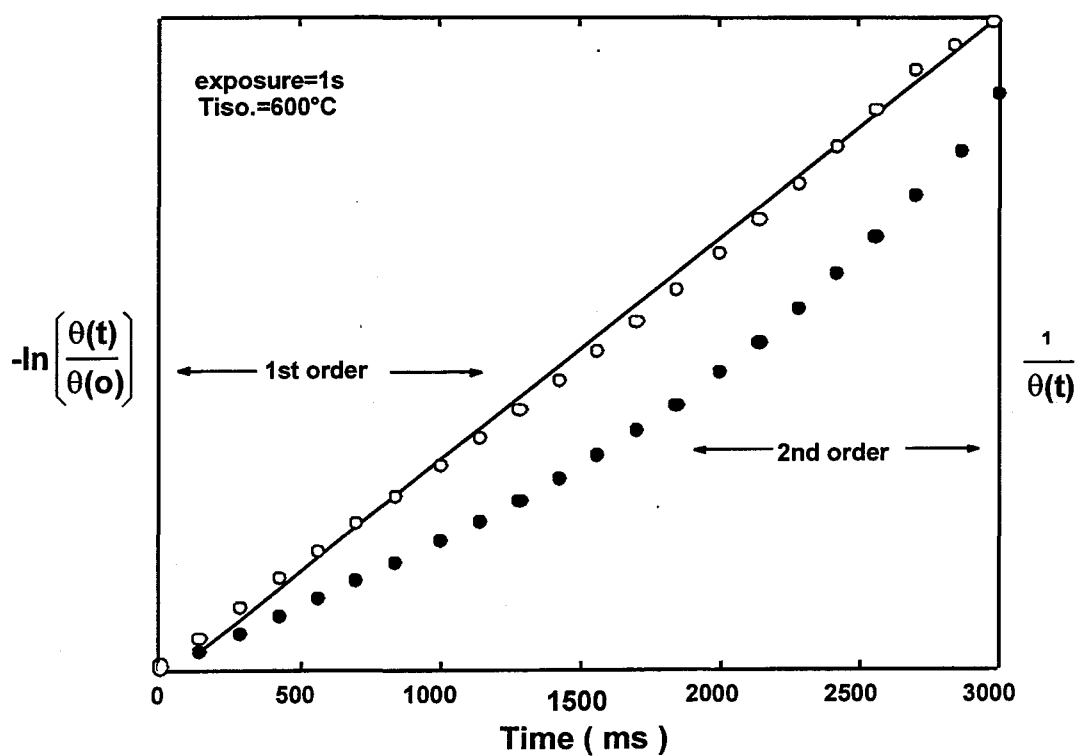


図 5-27 水素の脱離スペクトルを異なった関数軸で再プロットしたときの
水素被覆率の時間変化

塩化物が表面で形成される。主な吸着状態である SiCl は、シリコンの結晶方位に関わらず 600°C 以上の高温にならないと表面から脱離しない。

SiCl として表面に吸着している塩素の脱離は、 600°C 以上で SiCl_2 として表面から脱離していく過程と SiCl がそのまま表面から脱離する過程の2つあることが明らかになった。 SiCl_2 として脱離して行く過程の反応次数は2次であり、吸着している SiCl が再結合する過程が律速段階である。表面の温度が 900°C を越えると SiCl として脱離していく過程が顕著になってくる。この反応過程の次数は1次であり、表面に吸着している SiCl が直接脱離していく過程である。

$\text{Si}(111)7\times7$ 表面上に存在するアドアトムは、表面から飛び出し孤立したシリコン原子として存在する。このために、塩素の吸着状態は SiCl だけでなく SiCl_2 や SiCl_3 のような状態が可能となり、高次の塩化物が表面で形成していることが明らかになった。このような高次の塩化物は、 600°C 以下の低温で容易に脱離していく特異な反応を起こすことが明らかになった。

塩素と水素の共吸着している系では、塩素と水素の相互作用が弱く単独に吸着しているときとほぼ同じ脱離機構を有していることが明らかになった。しかし、少量ではあるが解離吸着した HCl が表面で再結合して HCl として脱離してくる反応過程も見られ、水素が吸着している影響も見られた。

5 章の参考文献

- (1) H. F. Winters and J.W. Coburn, Surf. Sci. Rep. **14**, 161(1992).
- (2) J.W. Coburn and H. Winters, J. Appl. Phys. **50**, 3189(1979).
- (3) U. Gerlach-Mayer, H. Winters and E. Kay, Surf. Sci. **103**, 177(1981).
- (4) H. Yoshikawa and K. Shobatake, Chem. Phys. Lett. **223**, 341(1994).
- (5) F.H. Geuzebroek, Y. Babasaki, M. Tanaka, T. Nakamura and A. Namiki, Surf. Sci. **297**, 141(1993).
- (6) D.J. D. Sullivan, H.C. Flaum and A.C. Kummel, J. Phys. Chem. **97**, 12051(1993).
- (7) H.C. Flaum, D.J. D. Sullivan and A.C. Kummel, J. Phys. Chem. **97**, 1719(1993).
- (8) N.V. Smith, M. Schluter H.H. Farrell, K.M. Ho and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **17**, 2612(1978).
- (9) L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrner, R. Lindsay, P.L. Wincott and G. Thornton, Phys. Rev. B **42**, 9534(1990).
- (10) N. Aoto, E. Ikawa and Y. Kurogi, Surf. Sci. **199**, 408(1988).
- (11) Q. Gao, C.C. Cheng, P.J. chen, W.J. Choyke and J.T. Yates, Jr., J. Chem. Phys. **98**, 8308(1993).
- (12) S.L. Bennett, C.L. Greenwood and E.M. Williams, Surf. Sci. **290**, 267(1993).
- (13) A. Feltz, U. Memmert and R.J. Behm, Surf. Sci. **307-309**, 216(1994).
- (14) J.J. Boland, Science **262**, 1703(1993).
- (15) J.J. Boland and J.S. Villarrubia, Phys. Rev. B **41**, 9865(1990).
- (16) J.S. Villarrubia and J.J. Boland, Phys. Rev. Lett. **63**, 306(1989).
- (17) A. Feltz, U. Memmert and R.J. Behm, Surf. Sci. **307-309**, 216(1994).
- (18) G. Thornton, P.L. Wincott, R. McGrath, I.T. McGovern, F.M. Quinn, D. Norman and D.D. Vvedensky, Surf. Sci. **211/212**, 959(1989).
- (19) P.H. Citrin and J.E. Rowe, Surf. Sci. **132**, 205(1983).
- (20) D. Purdie, C.A. Muryn, N.S. Prakash, P.L. Wincott, G. Thornton and D.S.-L. Law, Surf. Sci. **251/252**, 546(1991).
- (21) R.D. Schnell, D. Rieger, A. Bogen F.J. Himpsel, K. Wandelt and W. Steinmann, Phys. Rev. B **32**, 8057(1985).
- (22) L.J. Whitman, S.A. Joyce, J.A. Yarmoff, F.R. McFeely and L.J. Terminello, Surf. Sci. **232**, 297(1990).
- (23) K.C. Pandey, T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B **16**, 3648(1977).
- (24) J. E. Rowe, G. Mararitondo and S.B. Cheistman, Phys. Rev. B **16**, 1581(1977).
- (25) P. Gupta, P.A. Coon, B.G. Koehler and S.M. George, J. Chem. Phys. **93**, 2827(1990).
- (26) P. Gupta, P.A. Coon, B.G. Koehler and S.M. George, Surf. Sci. **249**, 92(1991).
- (27) F.R. McFeely, J.F. Morar and F.J. Himpsel, Surf. Sci. **165**, 277(1986).
- (28) C.L. Lo, D.K. Shuh, V. Chakarian, T.D. Durbin, P.R. Varekamp and J.A. Yarmoff, Phys. Rev. B **47**, 15648(1993).
- (29) R.B. Jackman, H. Ebert and J.S. Foord, Surf. Sci. **176**, 183(1986).
- (30) P.J. van den Hoek, W. Ravenek and E.J. Bearends, Phys. Rev. B **38**, 12508(1988).
- (31) L.E. Carter and E.A. Carter, Phys. Surf. Sci. **323**, 39(1995).
- (32) W. Sesselmann, E. Hudeczek and F. Bachmann, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 1284(1989).
- (33) M. Sekine, H. Okano and Y. Horiike, Symp. on Dry process **5**, 97(1983).
- (34) Y. Horiike, N. Hayasaka, M. Sekine, T. Arikado, M. Nkase and H. Okano, Appl. Phys. A **44**, 313(1987).
- (35) W. Muler-Markgraf and M.J. Rossi, J. Vac. Sci. Technol. A, **9** 217(1991).
- (36) 半導体ドライエッチング技術、徳山巍編, (産業図書, 1992).
- (37) K. Tsujimoto et al.: Proceedings of Symposium on Dry Process, October 24-25, 1988, Tokyo,
- (38) M. Nakamura et al.: Proceedings of Symposium on Dry Process, October 24-25, 1988, Tokyo,
- (39) 中村守孝, 半導体研究 **36** 西澤潤一編 工業調査会, pp.103, (1992).
- (40) T. Tatsumi, K. Aketagawa, M. Hiroi and J. Sakai, J. Cryst. Growth, **120** 175(1992)
- (41) J.A. Barker and D.J. Auerbach, Surf. Sci. Rep. **4**, 1(1985).

- (42) D.L.Taylor and W.H.Weinbeg, Sur. Sci. **78**, 259(1978).
- (43) T.Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 1502(1985)
- (44) LSI Technology edited by S.M.Sze (MaGraw-Hill, 1993).
- (45) T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B **12**, 5349(1975).
- (46) T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B **14**, 1593(1976).
- (47) K.C. Pandey, T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. Lett. **35**, 1728(1975).
- (48) K.C. Pandey, T. Sakurai and H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B **16**, 3648(1977).
- (49) F.J. Himpsel, P. Heimann, T.C. Chiang and D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1112(1980).
- (50) S.M. Gates, Surf. Sci., **195**, 307(1988).
- (51) S.M. Gates, R.R. Kunz and C.M. Greenlief, Surf. Sci., **207**, 364(1989).
- (52) S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach and R.R. Kunz, Chem. Phys. Lett., **154**, 505(1989).
- (53) R.B.Doak, Y.J. Chabal, G.S. Higashi and P. Dumas, J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen., **54/55**, 291(1990).
- (54) G.S. Higashi, R.S. Becker, Y.J. Chabal and A.J. Bexker, Appl. Phys. Lett., **58**, 1656(1991).
- (55) P. Jakob, P. Dumas and Y.J. Chabal, Appl. Phys. Lett., **59**, 2968(1991).
- (56) P. Dumas and Y.J. Chabal, J. Vac. Sci. Technol. A, **10**, 2160(1992).
- (57) M. Morin, P. Jakob, N.J. Levinos, Y.J. Chabal and A.L. Harris, J. Chem. Phys., **96**, 6203(1992).
- (58) P. Jakob, M. Morin, N.J. Levinos, Y.J. Chabal and A.L. Harris, J. Chem. Phys., **99**, 6114(1993).
- (59) T.F. Heinz, M.M.T. Loy and W.A. Thompson, J. Vac. Sci. Technol. B, **3**, 1467(1985).
- (60) G.A. Reider, U. Houer and T.F. Heinz, J. Chem. Phys., **94**, 4080(1991).
- (61) G.A. Reider, U. Houer and T.F. Heinz, Appl. Phys. Lett., **66**, 994(1991).
- (62) U. Houer, Leping Li and T.F. Heinz, Phys. Rev. B, **45**, 9485(1992).
- (63) F. Budde, T.F. Heinz, A. Kalamarides, M.M.T. Loy and J.A. Misewich, Surf. Sci., **283**, 143(1993).
- (64) J.J. Boland, Phys. Rev. Lett., **65**, 3325(1990).
- (65) J.J. Boland, Surf. Sci., **244**, 1(1991).
- (66) J.J. Boland, Phys. Rev. Lett., **67**, 1539(1991).
- (67) J.J. Boland, Phys. Rev. B, **44**, 1383(1991).
- (68) J.J. Boland, J. Vac. Sci. Technol. A, **10**, 2458(1992).
- (69) F. Qwman and P. Martensson, Surf. Sci., **303**, L367(1994).
- (70) F. Qwman and P. Martensson, Surf. Sci., **324**, 211(1995).
- (71) K. Mortenson, D.M. Chen, P.J. Bedrossian, A. Golovchenko and F. Besenbacher, Phys. Rev. B, **43**, 1816(1991).
- (72) D.-S. Lin, E.S. Hirschorn, T.-C. Chiang, R. Tsu, D. Lubben and J.E. Greene, Phys. Rev. B, **45**, 3494(1992).
- (73) M.P. D'Evelyn, Y. L. Yang and L.F. Sutch, J. Chem. Phys., **96**, 852(1992).
- (74) M.P. D'Evelyn, Y.L. Yang and S.M. Cohen, J. Chem. Phys., **101**, 2463(1994).
- (75) W. Widdra, S.I. Yi, R. Maboudian, G.A.D. Briggs and W.H. Winberg, Phys. Rev. Lett., **74**, 2074(1995).
- (76) K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Winberg, J.T. Yates, Jr. and K.C. Janda, Phys. Rev. Lett. **62**, 567(1989).
- (77) K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Winberg, J.T. Yates, Jr. and K.C. Janda, J. Chem. Phys. **92**, 5700(1990).
- (78) P. Gupta, V.L. Colvin and S.M. George, Phys. Rev. B **37**, 8234(1988).
- (79) M.L. Wise, B.G. Koehler, P. Gupta, P.A. Coon and S.M. George, Surf. Sci. **258**, 166(1991).
- (80) E. Penhlik and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., **74**, 952(1995).
- (81) K. Rinnen, Z.M.A. Buntine, D.A.V. Klirer R.N. Zare and W.M. Huo, J. Chem. Phys., **95**, 214(1991).
- (82) K.W. Kolasinski, S.F. Shane and R.N. Zare, J. Chem. Phys., **96**, 3995(1992).
- (83) S.F. Shane, K.W. Kolasinski and R.N. Zare, J. Chem. Phys., **97**, 1520(1992).

第6章 塩素原子の表面反応

6.1. はじめに

表面での分子の反応は今まで述べてきたように、表面の面方位や表面原子の電子状態によって変わってくる。このため、同じ表面でもアトムのように特殊な表面反応を有する場合もある。表面反応は、反応に関与する表面原子や分子の状態に左右されるだけでなく、気相から飛来してくる粒子の状態によっても大きく変化する。半導体プロセスではこのことを積極的に利用して表面反応を制御しようとしている。そのため、入射粒子の状態により反応がどのように変化するかを知ることは非常に重要な課題である。

半導体の製造プロセスにおいては、入射粒子の状態を変えて表面反応を制御しようとする試みは、古くから行われている^{1,2)}。プラズマを利用したプロセスでは、プラズマ中で原料ガスが様々な状態に励起され分解するため、多くの電子状態を持った様々な粒子を発生させることができ、これらの励起種を表面に入射させ反応に利用している^{2,3)}。プラズマプロセスの場合には、プラズマの状態が少し変わると表面に入射する粒子の種類や状態が変わってしまい、表面反応が変化してしまうということが問題になっている²⁻⁶⁾。このため、入射する粒子の状態が変化したときどのように表面反応が変化するかを知ることは、安定なプロセスを構築するために欠かせない。

プラズマ中では原材料ガスは励起され分解されているが、そのときに生成される粒子は電子励起された分子やガス分子が分解してラジカルになったもの、また、イオン化したものなど、多くある。このため、プラズマ中での表面反応は非常に複雑である。選別の容易なイオンを、プラズマ中から引き出して固体表面に衝突させ、表面反応などを調べている。しかし、中性のラジカルは状態選別が難しいため、純粋なビームを取り出すことができず、表面反応を調べることは行われていなかった。

これまで述べてきたように分子線散乱法は、表面反応を調べるのに非常に強力な手法である。そこで、分子線散乱法の技術を用いてラジカル表面反応がどのようになっているかを調べた。これまでに塩素分子の反応を分子線散乱法を用いて調べているので、比較しやすいようにラジカルとしては塩素原子（ラジカル）を用いることにした。これにより塩素分子・原子の表面での反応を同じ手法で調べることができ、ラジカル反応の特異性について明らかにすることが可能となる。

塩素原子による表面反応は、実際の半導体製造工程でも用いられている。MOSトランジスタのゲート電極には、多結晶シリコン（ポリシリコン）が広く用いられている^{2,5)}。集積度を上げ高速化するためには、このポリシリコンのゲート長を微細にする必要がある。1 GbitのD-RAMで用いられるトランジスタのゲート長は0.18ミクロンと微細なものになる。このポリシリコンの微細加工には、プラズマエッチングが用いられている。この方法は、プラズマ中にシリコン基板を置き、基板に負の電圧を掛けてイオンを衝突させることにより異方性エッチングを実現するものである。

エッチング加工するパターンが微細になるとマスクと同じ大きさでエッチングすることが要求されてくるが、図6-1に示すようにマスク下部のポリシリコンの側壁がエッチングされてしまう。この現象は、サイドエッチングと呼ばれている。サイドエッチングが起こるとゲート長が変化し、MOS トランジスタの特性が大きく変化してしまう。このため、サイドエッチングを防ぐことは半導体製造技術においては非常に重要である。サイドエッチングが起こる原因には、次の3つがある。

- (1) 表面に入射するイオンビームの角度分布の広がり
- (2) 表面に溜まった電荷により発生する電界で曲げられ、イオンの角度が変化し、垂直入射しない。
- (3) プラズマ中で生成したラジカルによるもの¹⁻⁶⁾。ラジカルは、指向性を持っていない。

イオンビームの入射方向のばらつきによるサイドエッチングは、プラズマの状態を変化させることで制御することができる。しかし、ラジカル入射による側壁のエッチングは、入射してくるラジカルが電荷を持たないのでまったくランダムな方向から表面に入射するために起こるのでプラズマの条件を変化させても制御できない。そこで、これまで次のような3つの手法が考えられてきた¹⁻⁶⁾。

- (1) エッチングに用いるハロゲンガスの種類を変える。
- (2) プラズマ中に側壁を保護するような付着性の分子を混ぜて、イオンの入射量の少ない側壁に保護膜を形成しサイドエッチングを防止する⁴⁾。
- (3) エッチング中の基板温度を下げてラジカルによる側壁でのエッチングが起こらないようにする^{7,8)}。

これらの手法は、実際の半導体のエッチングにおいて重要な役割を果たしている。ポリシリコンをエッチングする場合にハロゲン原子であるフッ素を使うと、フッ素ラジカルによるサイドエッチングが激しく起こる。そのため、ポリシリコンのエッチングには、塩素系か臭素系のガスが広く用いられている^{2,9)}。

(2) に示したように側壁保護膜を形成する手法は古くから用いられているが、デバイスの微細化にともない側壁保護膜の厚みがゲート長に比べて無視できない厚さとなり、制御性良く薄い保護膜を形成しなければならないという問題が生じる。また、付着性のガスをプラズマ中に混ぜるとポリシリコンの側壁だけでなくエッチングチェンバーにも付着し、それが剥がれてゴミとなり表面に付着しデバイスの歩留まりを低下させるという生産上の問題もある。LSI では、エッチングマスクにフォトリジストを用いているので、エッチングされたレジストを原料とするポリマー膜がチェンバーに付着しやすく定期的なチェンバーのクリーニングが必要であるが、付着性のガスを混ぜることによりクリーニング回数がさらに増加し生産性を大きく低下させる。

エッチング中の基板温度を制御して、サイドエッチングを防ぐ手法は、低温エッチングと呼ばれ近年急速に普及してきた^{7,8)}。プラズマエッチングにおいては、プラズマからの熱の流入が非常に大きいため、基板温度を制御するためには十分な冷却機構を具備する必要がある⁵⁾。また、エッチング時間以外に基板温度を室温から冷却するための余分な時間がかかるため、生産性が低下するということが起こる。このため、基板温度も全く任意に設定できるわけではなく、通常はエッチング中の基板温度をフォトレジストの耐熱温度からマイナス数十℃の範囲にする必要がある。

このように、これらの3つの手法もそれぞれに長所と短所を抱えており、実際のエッチング工程ではこれらの3つの技術を組み合わせ、ラジカルによるサイドエッチングを防いでいる。このため半導体のエッチングプロセスにおいては、ラジカルの表面反応は解明しなければならない重要な表面反応であるといえる。ポリシリコンのエッチングに広く用いられているガスは、塩素ガスであり塩素ラジカル（塩素原子）によるポリシリコンのエッチング機構に多くの興味を持たれてきた。このため、今までにも多くの研究¹⁰⁻²⁹⁾が行われているが、腐食性の高い塩素原子の反応を超高真空中の清浄な環境下で調べた例は少ない。分子線散乱法は反応種をビーム状にして局所的に表面に照射するため、超高真空中でも塩素原子を容易に扱えるという利点がある。

6.2. 実験方法

6.2.1. 塩素原子線源

塩素ラジカルの発生には次に挙げるように様々な手法が知られている。

- (1) プラズマ中で電子衝撃により塩素分子を解離させる^{10,11)}。
- (2) 塩素分子は、300nm 付近の紫外光に対して大きな吸収断面積を持っているので、低圧水銀ランプやエキシマレーザーで光解離させる¹²⁻¹⁴⁾。
- (3) 塩素分子の結合エネルギーは、 58.06 kcal/mol と低いので塩素分子を高温に加熱して、熱解離させる³⁰⁾。

プラズマ中で解離させる方法は、原子以外にも励起された分子・ラジカルやイオンが同時に発生する。イオンは電界で容易に除去できるが他の中性の励起種の選別は困難である。光解離させる方法は、レーザー光を用いると塩素分子線を高い確率で解離させることができるが、パルスビームしか得られないためビーム強度が弱い。そこで、塩素分子を熱解離させノズルから噴出させる方法を採用した。

塩素分子を熱解離させるためには、 1000°C 以上の高温に噴出ノズルを加熱する必要があるため、高温に加熱できるヒーターが必要である。また、塩素分子や解離した塩素原子は著しく反応性が高いため、塩素に対して耐腐食性のある材料をノズルやヒーター部に使用しなければならない。特に、ノズルに用いる材料には小径の穴を(0.1mm 以下)加工ができることが必須である。そこで、ノズルには気相成長法で作っ

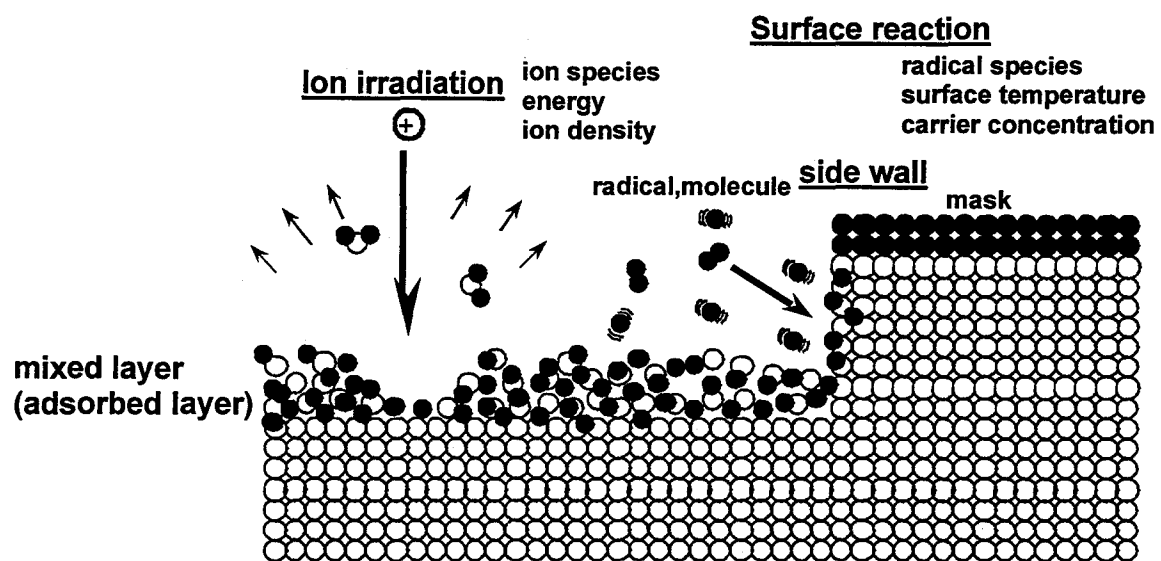


図 6-1 プラズマエッチングの概念図

た BN (Pyrolytic-Boron Nitride : PBN) を用いた。この材料はセラミックであるためハロゲンガスに対して耐食性が強く、機械加工しやすくノズルの穴 ($\phi = 0.1\text{mm}$) も容易に開けることができるという長所を持っている。しかし、脆いという欠点を持っているので、支持方法やヒーターとの嵌合には注意を要する。

ヒーターにはこれも気相成長で作ったカーボンを用いた。このカーボンヒーターを PBN 基板の上に成長させ、その上からさらに PBN を成長させヒーターが塩素ガスに直接接しない構造とすることで、長時間安定して使用することが可能となった。ヒーターを薄膜にしたことでヒーターの抵抗値を高くすることができ、ヒーターに流す電流を少なくする事できるで、電流端子からの熱の流出が少ないコンパクトな原子線源とすることができた。また、ヒーターの支持母材にノズルと同じ PBN を使うことにより熱膨張係数差による歪みの発生を回避することができた。

このような工夫を施すことにより、従来用いられてきた全カーボン製の原子線源に比べ、小型で長時間安定な原子線源を開発することができた。この塩素原子線源を分子線散乱装置に取り付け、塩素原子を使った散乱実験を行った。

6.2.2. 塩素ラジカルの発生

塩素分子を熱解離させるためにはノズルを 1000°C 以上に加熱することが必要である。上記のような塩素原子源を用いて塩素原子の発生の様子を調べた。アルゴンガス中に塩素分子を 10% 混合し、 $2500 \sim 3100 \text{ Torr}$ の圧力で $100 \mu\text{m}$ の小孔から噴出させた。そのときの、塩素分子の TOF スペクトルを図 6-2 に示す。ノズルを加熱することにより飛行時間が短くなっているが、これはガスの温度が高くなり分子の持つ並進エネルギーが大きくなったことによるものである。

ノズルの温度が 1200°C を超えると塩素分子の TOF スペクトルがシフトするとともに、その強度が低下してくる。これは、ノズルの高温加熱により塩素分子の解離が起こりビーム中の塩素分子の割合が減ったためである。質量分析スペクトルを調べると、ノズル温度の上昇に従って塩素分子の強度が低下するとともに、塩素原子の強度の増大が観測された。このように、ノズルの加熱により塩素原子が発生して塩素原子線が得られていることが確かめられた。

図 6-3 にノズルの温度を変化させて塩素分子の解離確率を調べた結果について示す。ノズル温度を高くするに従って、塩素分子が解離して塩素原子になっていることがわかる。この実験結果で得られた解離確率は、ノズルの中のような熱平衡状態での塩素分子の解離率と比べると低くなっている。これは次のような理由によるものと考えられる。ノズルから真空中に吹き出され断熱膨張する間に塩素原子は互いに衝突しあいながら冷却されていく。この衝突の際にいくつかの塩素原子は、再結合し塩素分子となる。すなわち、次式のような 2 つの解離・再結合の反応の平衡状態が成立する。

ノズル中



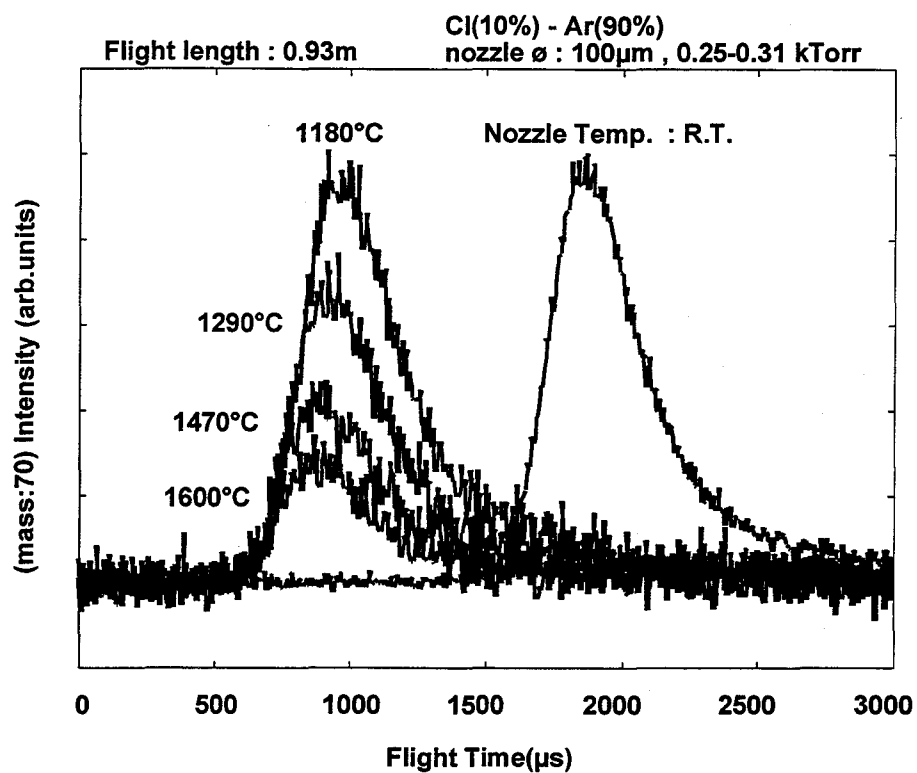


図6-2 塩素分子線のTOFスペクトル

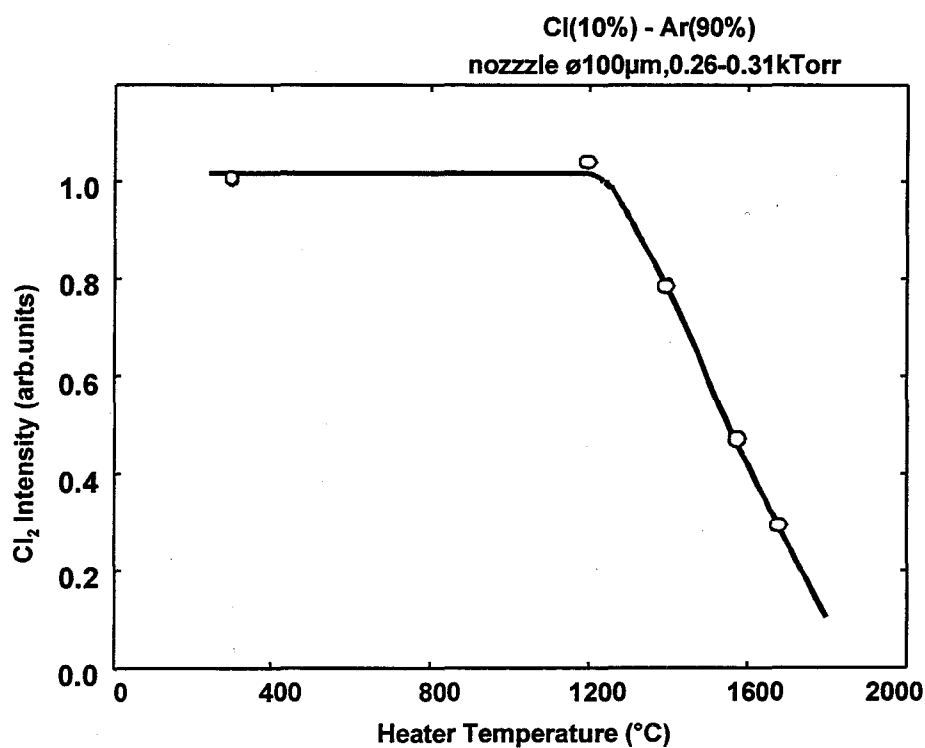


図6-3 塩素分子の解離率のノズル温度依存性

断熱膨張中



(6-1) 式の平衡反応では、ノズルの温度を高くすると塩素の解離率は高くなるが、(6-2) 式のような再結合によりビーム中での塩素の解離率は低下する。断熱膨張中での再結合を防ぐために、塩素分子を希ガスに10%程度混ぜた混合ガスをノズルから吹き出した。これにより、塩素原子同士の衝突回数が減少し、塩素分子を高い確率で解離させた原子ビームを得ることができた。

6.3. 塩素原子の吸着過程

6.3.1. 塩素原子の吸着構造

5章で述べたように、シリコン表面における塩素分子の吸着については、モノクロイド ($SiCl$) の状態で表面に飽和吸着する事を明らかにした。塩素分子は、室温ではシリコンをエッチングしないが、塩素原子の場合には室温でシリコンをエッチングする。このことから、塩素原子の吸着状態は、塩素分子のそれと異なっていると予想される。ここでは、塩素原子を暴露したシリコン表面がどのようなになるのかを、軟 X 線光電子分光法により調べた。

重水素ランプで光解離させた塩素原子に暴露した表面と重水素ランプを用いないときの表面を比較することにより、塩素原子吸着表面を調べた。重水素ランプにより発生できる紫外線の量が少ないため、塩素分子を多く解離させるためには塩素分子の分圧を高くしなければならない。そこで、塩素分圧を10 Torr と高くして暴露実験を行った。

塩素分子の場合には、飽和吸着するため暴露量を1000 L から 5×10^8 L と 10^5 倍増加させても吸着表面の状態は全く変化しなかったが、紫外光を当てることにより表面状態が大きく変化した。図6-4に紫外光を当てずに塩素暴露した表面と紫外光を当てて塩素に暴露した表面、すなわち塩素原子に暴露した表面の $Si\ 2p$ の軟 X 線光電子スペクトルを示す。図中のハッチングした領域は、紫外光を当てたものと当てないものとの差分スペクトルである。紫外光を当てることにより高エネルギー側に大きくシフトした成分が観測された。これは、塩素分子吸着の時に見られた $SiCl$ だけでなく $SiCl_2$ や $SiCl_3$ 等の高次の塩化物が表面に生成されたことによるものであると考えられる^{16,17)}。

紫外光は、塩素分子を光解離させるだけでなくシリコン基板に入射し、吸収される。重水素ランプの紫外光エネルギーは高くシリコンのバンド幅以上であるため、シリコン表面に入射した光は表面を励起し電子・正孔対を作りだし、これが表面反応を変化させる可能性もある。このような紫外光励起の現象は既に報告¹²⁻¹⁴⁾があり、光励起プロセスとして知られている。

紫外光が全く当たらないようにするためには試料を光源から遠ざければよいが、塩素原子を遠く離れた表面に輸送する必要がある。しかし、塩素原子は容易に再結合し

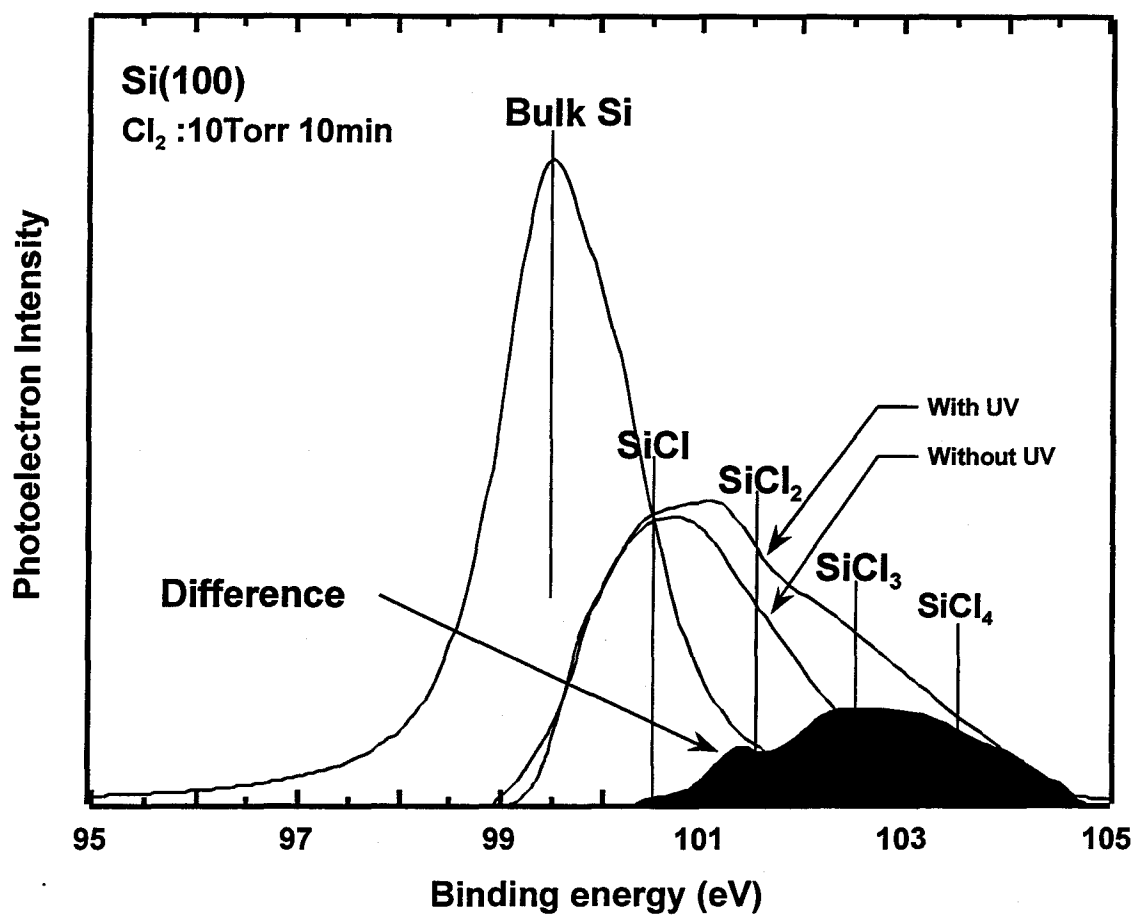


図 6 - 4 塩素分子を吸着させた S i (100) 表面の Si₂p 光電子スペクトル

てしまうため、塩素原子の輸送は困難である。そこで、基板を光源から反対の方向に向け、紫外光が全く表面に当たらない条件で、同様の実験を行った。その結果、試料の方向に無関係に、同じ光電子スペクトルを得た。これらの実験結果により、紫外光により解離させた塩素原子により高次の塩化物がシリコン表面に形成されることが明らかになった。

シリコン表面における高次の塩化物吸着層は、 Si_2Cl_6 を吸着させた表面でも Yarmof らによって報告されている¹⁶⁾。彼らは、シンクロトロン放射光を用いた高分解能の光電子分光法を用いて Si_2Cl_6 を吸着させた表面を観察し、高エネルギー側にシフトしたピークを見出した。電気陰性度の高い塩素原子にシリコンから電荷が移動したため、このようなシフトが観測されたと考えられている。このような高次の塩化物は、塩素分子の暴露量が高くても全く見られていないことから、これらの高次の塩化物は紫外光の照射により生成した塩素原子の吸着により形成されたと考えられる。

次に、塩素原子により形成された高次の塩化物の熱的な安定性を調べた。塩素原子を暴露した表面を超高真空中で 300°C まで昇温し、加熱前後の $\text{Si } 2p$ スペクトルの変化を調べた。図6-5にその結果を示す。図6-5中のハッチングした領域は加熱前後の差分スペクトルである。塩素原子を暴露した表面を 300°C と低温で加熱する事により、塩素原子によって作られた高次の塩化物はほとんどなくなっていることがわかる。塩素分子によって形成される SiCl が脱離するためには、 600°C 以上の温度が必要であり、 300°C では脱離しない。このことは、これらの高次の塩化物が容易に低温で脱離するというを示唆している。

図6-6に示すように $\text{Cl } 2s$ 、 $\text{Cl } 2p$ スペクトルの強度は 300°C の加熱により減少しており、シリコンと塩素の結合状態が変化しただけでなく塩素が表面から脱離したことを示している。これらの結果から、塩素原子によって形成された高次の塩化物は 300°C という低温で容易に表面から脱離していく。塩素原子によるエッチングは室温でも報告されており、塩素原子吸着により形成されたこれらの高次の塩化物の脱離によりエッチングが進行していると考えられる。

$\text{Si}(100)$ 面に塩素分子を暴露した表面は SiCl しかなく、5章で述べたように 600°C 以上に加熱しなければ SiCl_2 として表面から脱離しない。同様に、塩素原子を暴露した表面で形成された SiCl も 300°C という低温では表面から脱離しない。塩素原子暴露によって形成された SiCl_2 や SiCl_3 等の高次の塩化物だけが選択的に脱離した。このような高次の塩化物の低温での選択的な脱離は、5章でも述べたように $\text{Si}(111)7\times 7$ 表面のアドアトムにも見られる。

6.3.2. 塩素原子の表面散乱

塩素原子の吸着により生成する塩化物は、塩素分子吸着の場合とは異なっていることが明らかとなった。次に、塩素原子はシリコン表面で物理吸着状態できるかどうかを、塩素原子線を用いて調べた。シリコン表面にパルス塩素原子線を当てたときの散乱塩素の TOF スペクトルを図6-7に示す。入射した塩素原子線には塩素分子も

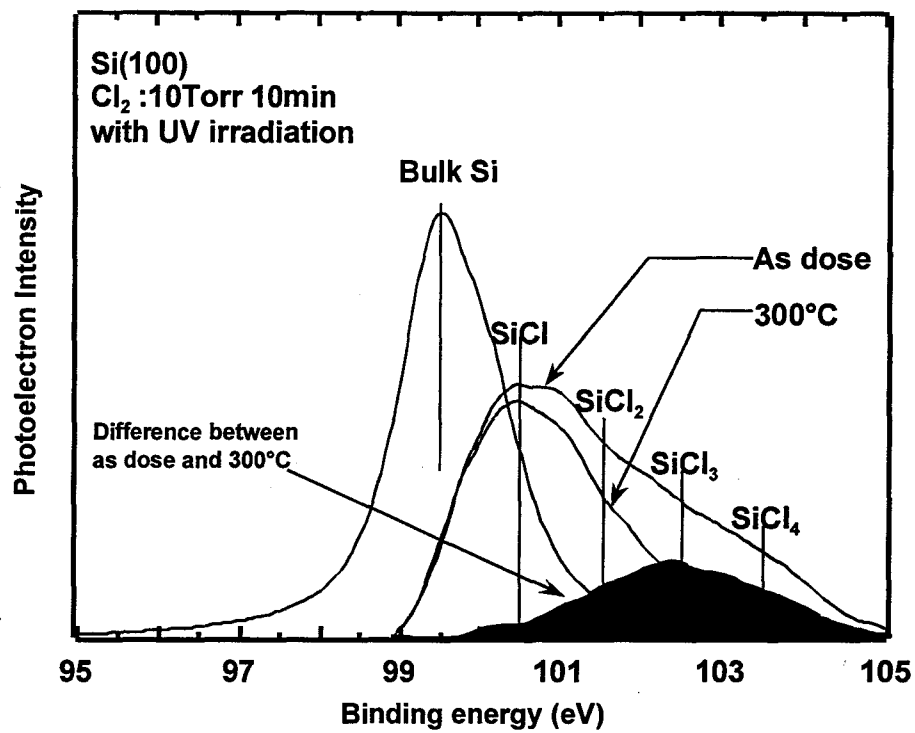


図 6 - 5 加熱前後のSi2p光電子スペクトルの変化

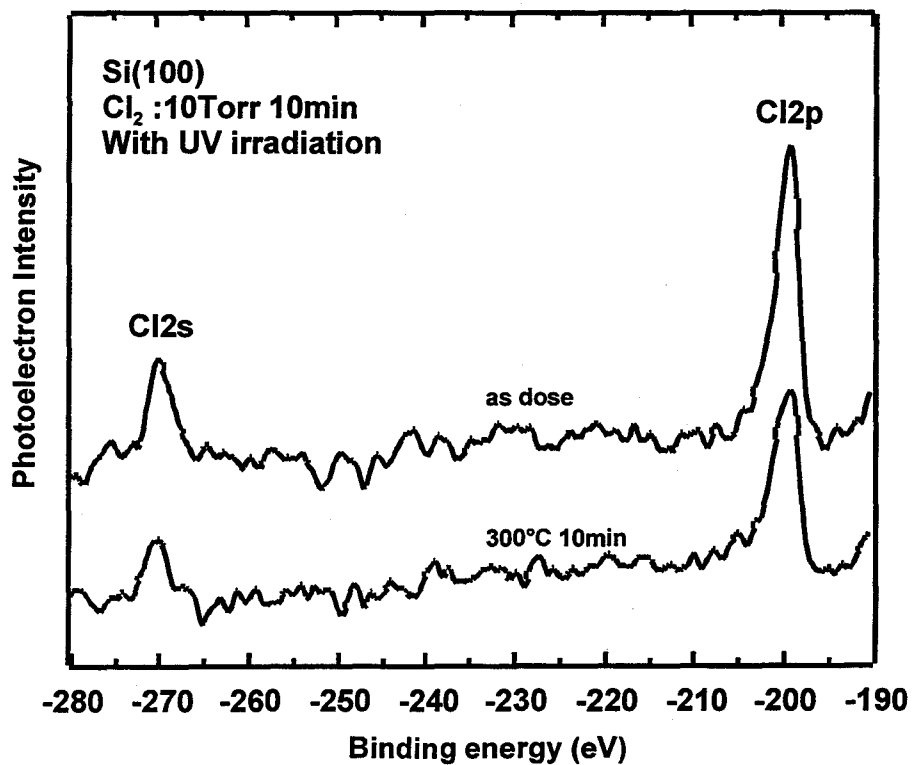


図 6 - 6 加熱前後のCl2s, 2p光電子スペクトルの変化

混じっているので、質量分析器の中で塩素分子のイオン化フラグメントにより発生した Cl^+ イオンによる影響を防ぐため、電子衝撃のエネルギーを低くして散乱塩素原子の測定を行った。

塩素分子の場合には既に述べたように、Direct-Inelastic Scattering と Trapping-Desorption の 2 つの散乱過程がある。このため図 6 - 7 の (a) に示したように散乱されてきた塩素分子のスペクトルは、2 つの成分からなる。特に、Trapping-Desorption 過程により散乱された塩素分子は、表面に滞在している間に基板原子との間で熱平衡状態に達するため、表面の温度を反映した Maxwell-Boltzmann 分布になる。

塩素原子の場合には Trapping-Desorption 過程による散乱が見られず、図 6 - 7 の (b) に示すように TOF スペクトルは、鋭い分布となっている。図中の実線は、散乱された塩素原子が基板温度（室温）の Maxwell-Boltzmann 分布に従った散乱速度分布を持つと仮定したときの TOF 分布であり、この分布は実験値と大きく異なっている。このことは、Trapping-Desorption 過程が塩素原子の散乱の場合にはないということを示している。散乱塩素の TOF 分布が塩素分子の TOF 分布より短い飛行時間になっているのは、塩素原子を得るためにノズルを加熱しているため入射する塩素原子の速度が速いことと塩素原子の質量が塩素分子の半分であることに起因している。

塩素原子の散乱に Trapping-Desorption 過程が見られていないということは、塩素原子の物理吸着状態がないということを意味している。塩素原子のようなラジカルが表面に来たときには、反応サイトを見つけて高次の塩化物を形成するか、表面で散乱されて脱離するというどちらかの過程を経ることになる。塩素原子が表面で物理吸着状態を経ないで直接シリコンと反応するという過程では、塩素原子の持つ過剰なエネルギーが直接反応に寄与すると考えられる。このために、塩素原子の場合には、 SiCl にさらに塩素を付加することができ、 SiCl_2 や SiCl_3 等の高次の塩化物が生成したと考えられる。

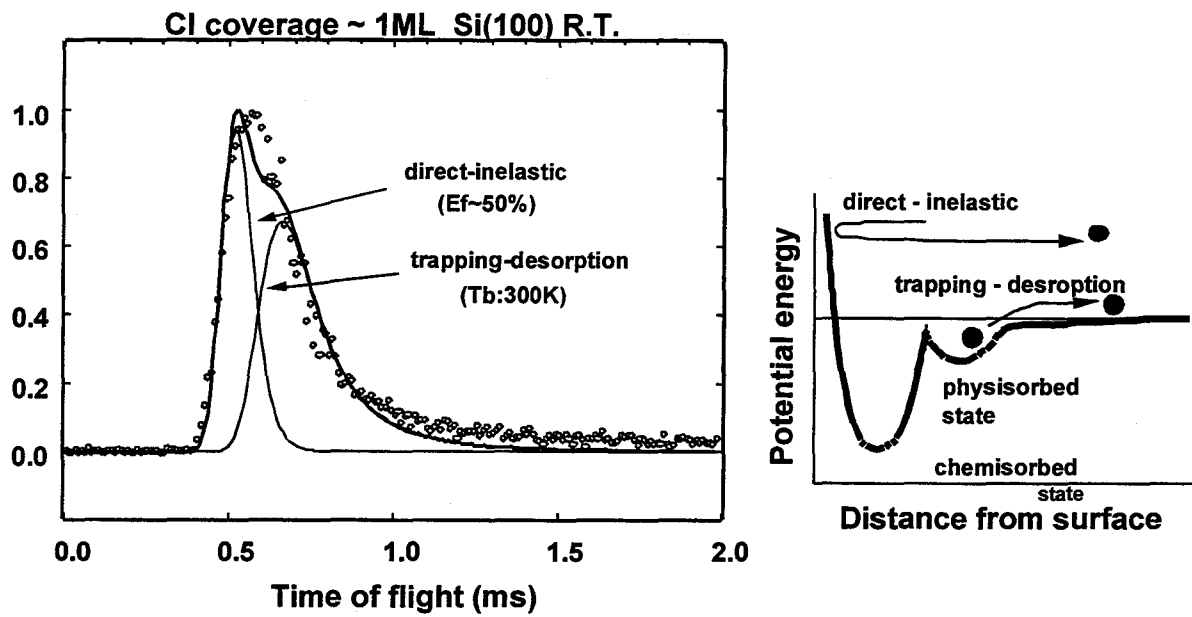
6.4. 反応生成物

6.4.1. 塩素原子吸着による反応生成物

塩素原子は、シリコンを室温でもエッチングすることが知られており、これがサイドエッチングの原因になっている。塩素原子は表面に吸着し SiCl_2 や SiCl_3 等の高次の塩化物が生成するだけでなくシリコン原子をエッチング、すなわち表面のシリコン原子が塩化物として脱離する。塩素原子によりエッチングされたときの反応生成物を調べるために、塩素原子線を表面に照射しながら脱離物を質量分析器で測定した。

シリコンを超高真空中で加熱清浄化したあとに、基板を 300°C に保ちながら塩素原子線を入射させた。図 6 - 8 に塩素原子線と塩素分子線を照射したときの質量分析スペクトルを示す。基板温度が 300°C の時には、これまで述べてきたように塩素分

Incident Cl_2 energy : $E_i \sim 0.5\text{eV}$



Time of flight distribution for atomic chlorine

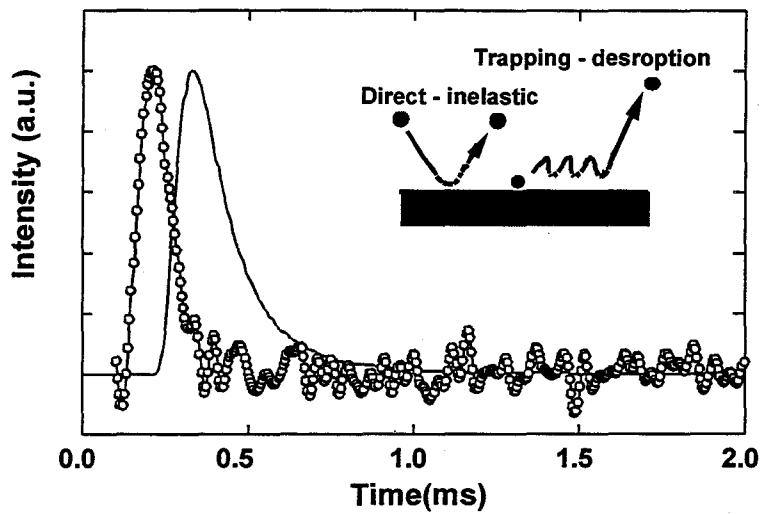


図6-7-(a) 表面散乱された塩素分子のTOFスペクトル

図6-7-(b) 表面散乱された塩素原子のTOFスペクトル

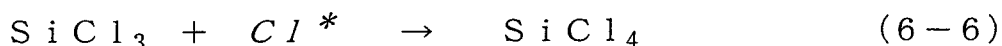
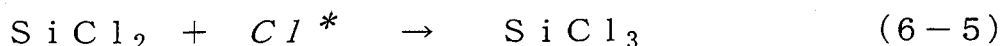
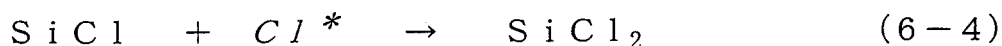
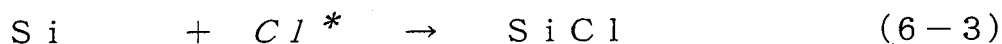
子は SiCl として吸着するだけであり、塩化物の脱離は起こらずエッチングも起こらない。このため、表面から散乱されてくるものは、塩素分子だけである。

塩素原子線を照射した場合には、入射ビームに混じっている塩素分子 (Cl_2^+) 以外にも、 SiCl^+ や SiCl_2^+ などシリコン塩化物の脱離が観測されており、エッチングが進行していることがわかる。さらに、高感度な質量分析を行ったところ、少量ではあるが SiCl_3^+ や SiCl_4^+ などのさらに高次の塩化物が観測された。検出されたシリコン塩化物イオンで一番質量の重いものが SiCl_4^+ であるということは、少なくとも SiCl_4 分子が表面から脱離していることを示している。しかし、 SiCl_3^+ や SiCl_4^+ のイオン強度より SiCl^+ や SiCl_2^+ の強度が1桁近く高いということは、 SiCl^+ や SiCl_2^+ が SiCl_4 分子のフラグメントによるものだけではないことを示唆しており、脱離物が一種類ではないということを意味している。

シリコン基板の温度を変化させたときに、質量分析器で検出されている塩化物のイオン強度がどのように変化するかを調べた。その結果を図6-9に示す。シリコン表面から脱離する塩化物が1種類なら、種々のイオン強度の基板温度依存性は同じであるはずである。しかし、塩化物イオンの強度の基板温度依存性は、イオン種によって異なっている。このことは、シリコン表面から脱離していく分子が一種類ではないことを示しており、塩素原子によりエッチングされたときの反応生成物は2種類以上であるということが明らかになった。

質量分析器で検出された塩化物の基板温度依存性には、 SiCl^+ や SiCl_2^+ のように基板温度が高くなると強くなるものと、 SiCl_3^+ や SiCl_4^+ イオンのように全く逆の傾向を持つもの、すなわち基板温度の上昇にともなって強度が弱くなるものの2つのグループに分けられる。 SiCl^+ と SiCl_2^+ のイオン強度比は、5章で述べたように SiCl_2 が脱離したときに観測されたイオン強度比に近く、脱離している塩化物は SiCl_2 であると考えられる。これとは逆の基板温度依存性を持つ SiCl_3^+ や SiCl_4^+ イオンにおいては、 SiCl_4^+ イオンの強度が SiCl_3^+ に比べて弱く、また、 SiCl_4^+ と SiCl_3^+ の強度比が SiCl_4 分子のフラグメンテーションパターンに似ていることから SiCl_4 分子が脱離していると考えられる。

塩素原子が SiCl_3 や SiCl_4 のような高次の塩化物を表面で作るためには、次のような多くの反応ステップを経ることが必要である。



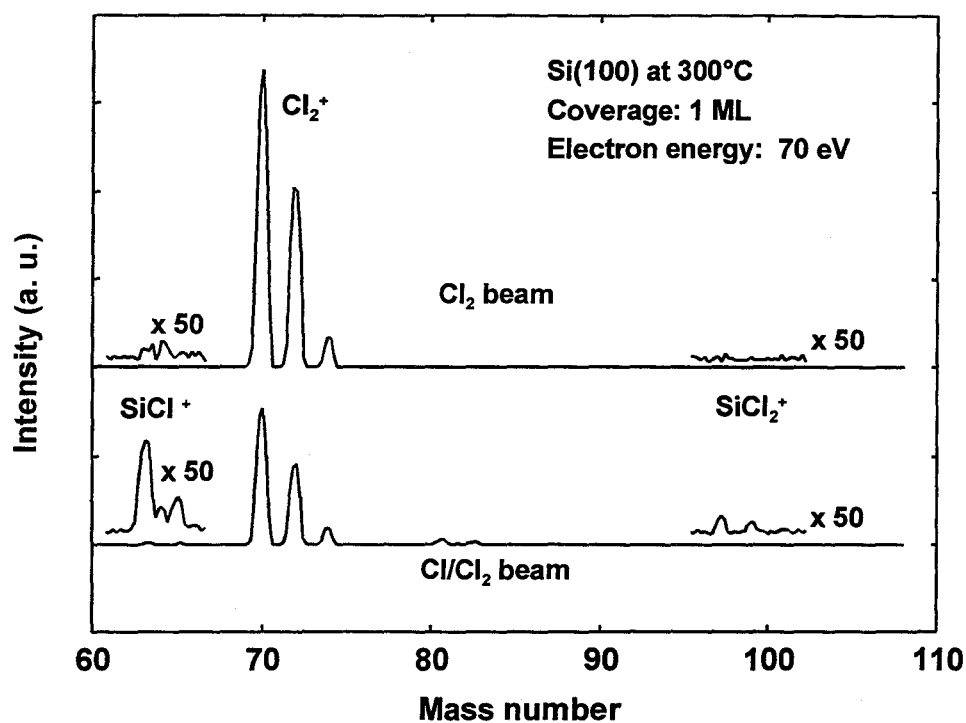


図6-8 塩素分子・原子を照射したときに散乱されてくる分子の質量分析スペクト

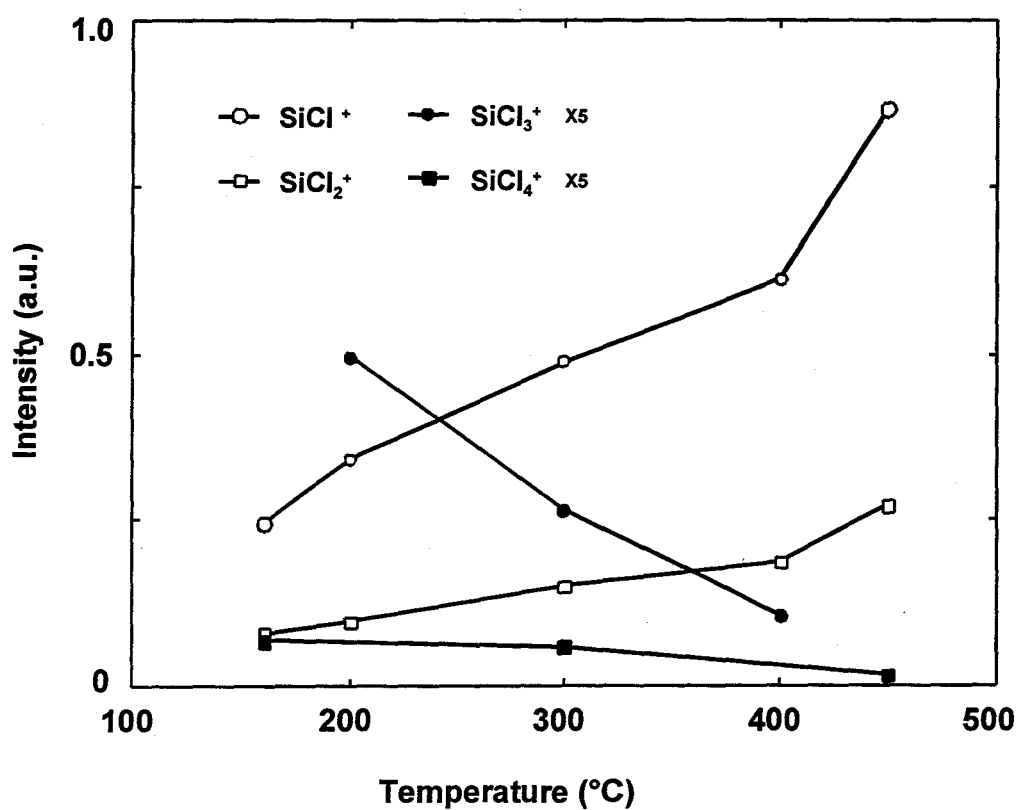


図6-9 表面から脱離してくる塩化物強度の基板温度依存性

塩素原子は表面に存在している SiCl に結合して SiCl_2 を作り、この SiCl_2 にさらに塩素原子が結合していくという過程を経て高次の塩化物が形成される。この塩化物が表面から脱離したときに高次の塩化物として観測される。すなわち、 SiCl 、 SiCl_2 、 SiCl_3 は、より高次の塩化物の脱離反応においては前駆体となり表面に存在する。この章で述べたように塩素原子の表面吸着により形成した高次の塩化物は、光電子分光法で $\text{Si}2p$ のコアレベルのシフトとして図6-4に示すように観測されている。

基板温度の上昇に伴い SiCl_3^+ や SiCl_4^+ イオンのように反応生成物イオン強度が減少してくるということは、負の活性化エネルギーを持つ反応である。これは、表面に存在する反応前駆体である SiCl や SiCl_2 の表面濃度が基板温度の上昇に伴い減少するためである。

6.4.2. 高次の塩化物の脱離

塩素原子の吸着量を調べるために、種々の基板温度で塩素原子を一定量暴露した表面の昇温脱離スペクトルを調べた。200、300、400℃に保った $\text{Si}(100)2\times1$ 清浄表面に塩素原子線を300秒暴露し、2℃/sの昇温速度で加熱したときに脱離してくるシリコン塩化物を測定した。そのときの TDS スペクトルを図6-10に示す。

すべての TDS スペクトルで600℃付近で大きな脱離ピークが見られているが、これは表面にある SiCl が再結合して SiCl_2 として脱離するものである。このような脱離は塩素分子吸着表面でも見られている。この大きなピークの前に少量ではあるが、500℃以下の低温での塩化物の脱離が観測されている。このような低温でのシリコン塩化物の脱離は、4章でも述べたように $\text{Si}(111)7\times7$ 表面でも観測された。 $\text{Si}(111)7\times7$ 表面で見られた低温での脱離物は、アドアトム上で形成された SiCl_2 であり、 SiCl_2 のような高次の塩化物が表面で形成されると低温で脱離する。

同じ低温での脱離でも $\text{Si}(100)2\times1$ 表面上では、 $\text{Si}(111)7\times7$ 面の TDS スペクトルで見られたようなきれいな脱離ピークにならず広い温度範囲で脱離が観測されている。 $\text{Si}(111)7\times7$ 面では、アドアトムという特殊な構造シリコン原子上で形成された高次の塩化物の脱離であるため TDS スペクトルでピークとして観測されるが、 $\text{Si}(100)2\times1$ 上では、このような特殊な表面構造がなく塩素原子吸着によってできた高次の塩化物は様々な吸着状態にあるということを示している。

600℃付近での大きな脱離ピークは、 SiCl の状態にあるシリコン塩化物の脱離であるが、低温で見られる脱離は SiCl_x ($x \geq 2$) の状態にあるシリコン塩化物によるものである。 $\text{Si}(100)$ 面上で見られている低温での塩化物の脱離総量は、塩素原子を暴露しているときの温度が高いほど少なくなる。基板温度が高いと塩素原子によって形成された SiCl_x ($x \geq 2$) の状態の塩化物が表面から脱離しやすくなる。このため、図6-9に示したように塩素原子照射中に質量分析器で観測される SiCl^+ や SiCl_2^+ の強度が高くなる。塩素原子は、表面にいる SiCl

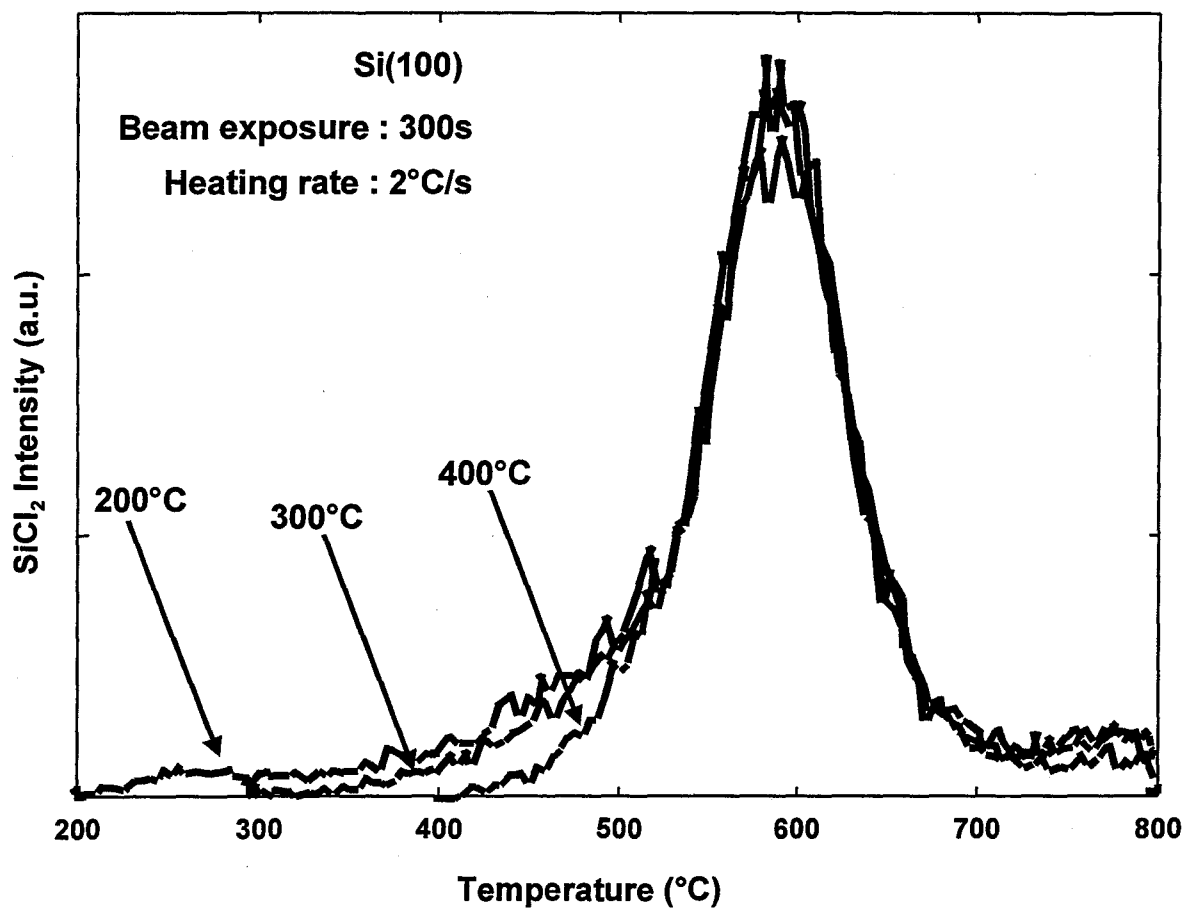


図 6 - 1 0 塩素原子を照射したシリコンのTPDスペクトル

と衝突して SiCl_2 を形成し表面に滞在するか、 SiCl_2 として表面から脱離する過程をとる。表面から脱離するシリコン塩化物の量は基板温度に依存しており、温度が高いほど多くの塩化物が脱離するために、表面の高次の塩化物濃度は減少する。

SiCl_3^+ や SiCl_4^+ イオンとして検出されている脱離物は、 SiCl_4 であると考えられるが、このような塩化物を作るためには (6-2~4) 式のように表面に高次の塩化物が反応前駆体として存在することが必要である。基板温度が高くなると反応前駆体である高次の塩化物量が減少するため、塩素原子による SiCl_4 のような高次の塩化物を生成する確率が低下し、表面から脱離する SiCl_4 の量も減少する。そのために、 SiCl_3^+ や SiCl_4^+ イオンとして検出されている脱離は、図 6-9 に示したように負の活性化エネルギーを持っている。

塩素原子による表面反応は、このような表面で形成された塩化物と飛来した塩素原子の反応によって進行していく。すなわち、表面に塩化物がないと高次の塩化物を形成する反応は進行せず、塩素原子は SiCl として吸着する。塩素の全くない清浄表面に塩素原子線を照射し、表面から飛び出してくる SiCl_2 強度の時間変化を調べた結果を図 6-11 に示す。 SiCl_2 の脱離強度は、時間と共に増大しその後減少していく。脱離強度の増加は、図中の下段に示すように塩素原子を照射することにより表面の塩素被覆率が上昇するとともに表面が SiCl で被覆され、塩素原子と衝突して (6-4) 式のような脱離反応が進行するためであると考えられる。

図 6-11 の下段に示した表面の塩素被覆率は、清浄表面に塩素原子線を種々の時間だけ照射し、その後 TDS スペクトルを測定し、その積分強度から算出した。塩素原子による SiCl_2 の脱離反応は、塩素被覆率に依存して大きく変化していることがわかる。

図 6-11 から求めた塩素被覆率に対する SiCl_2 の脱離反応確率をプロットしたものを図 6-12 に示す。塩素被覆率が 1/4ML 以下の時は全く SiCl_2 の脱離が観測されていない。表面に飛来した塩素原子は、表面の塩化物と反応して SiCl_2 として脱離する経路以外に、表面のシリコン原子と結合して SiCl を形成するという反応経路が存在している。基板温度が低く塩素被覆率が 1/4ML 以下の時は、塩素原子は塩化物として脱離するより表面のダングリングボンドと結合し SiCl を形成しやすいと考えられる。

塩素原子の被覆率が 1/4ML 以上になると表面で SiCl_2 を形成し脱離していく。そのため、表面の塩素被覆率が高くなるに従って反応確率が増加したと解釈できる。表面の塩素被覆率が 0.4ML のとき最大の反応確率となり、そののち反応確率は減少していく。塩素原子が表面で SiCl_2 を形成するためにはシリコンのダイマーのボンドを切断する必要があるが、塩素被覆率が高いと塩素原子はダイマーの両端に吸着している塩素原子に進入を阻まれるために、反応確率が減少したと考えられる。

塩素原子の照射による塩化物の脱離反応の基板温度依存性から、この反応の活性化エネルギーを調べた。その結果を図 6-13 に示す。塩素原子の反応確率は、表面の塩素被覆率に依存しているので、塩素被覆率を一定したときの反応確率を調べた。図 6-13 には、最大の反応確率を示す 0.4ML とほぼ飽和吸着状態の 0.8ML の時のア

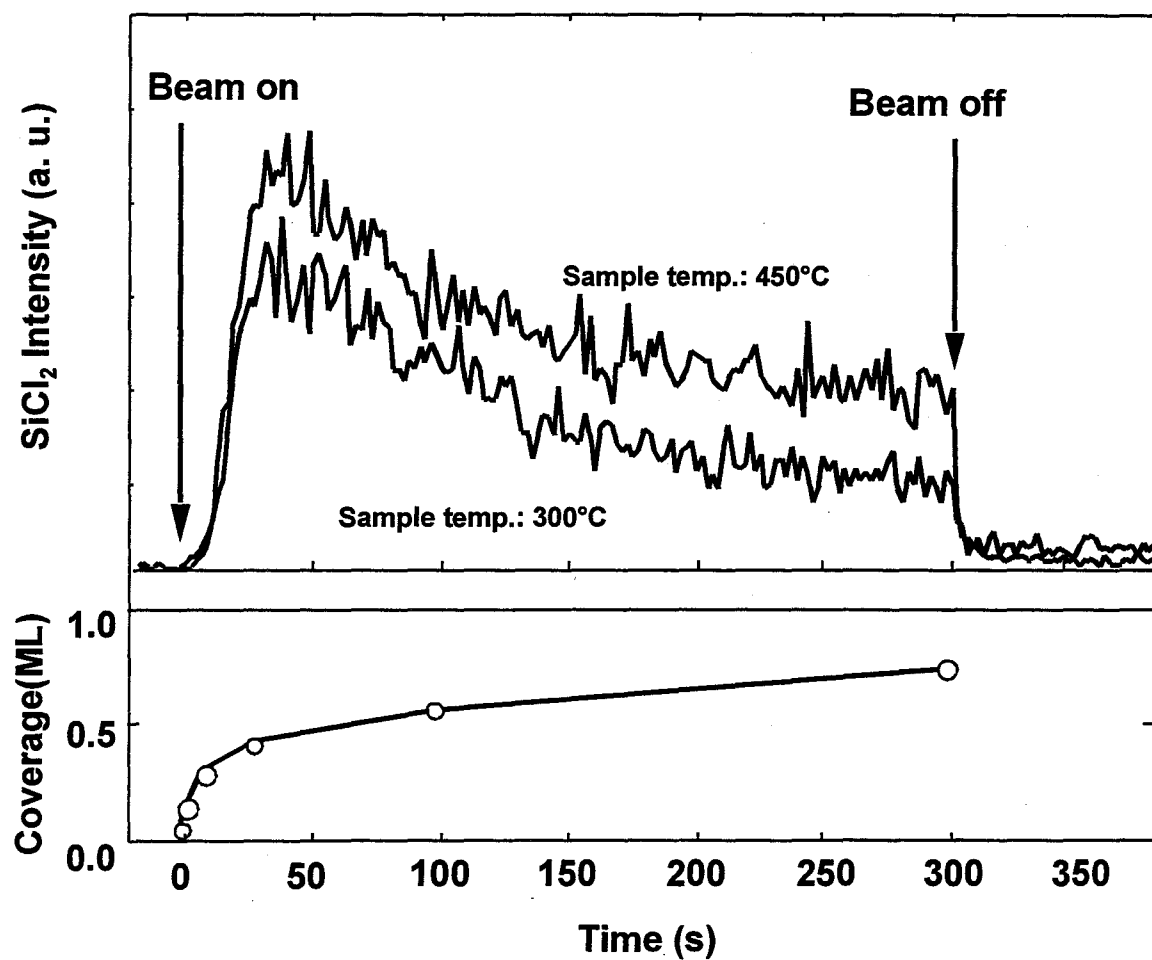


図 6 - 1 1 表面から脱離してくるSiCl₂の脱離強度の時間依存性

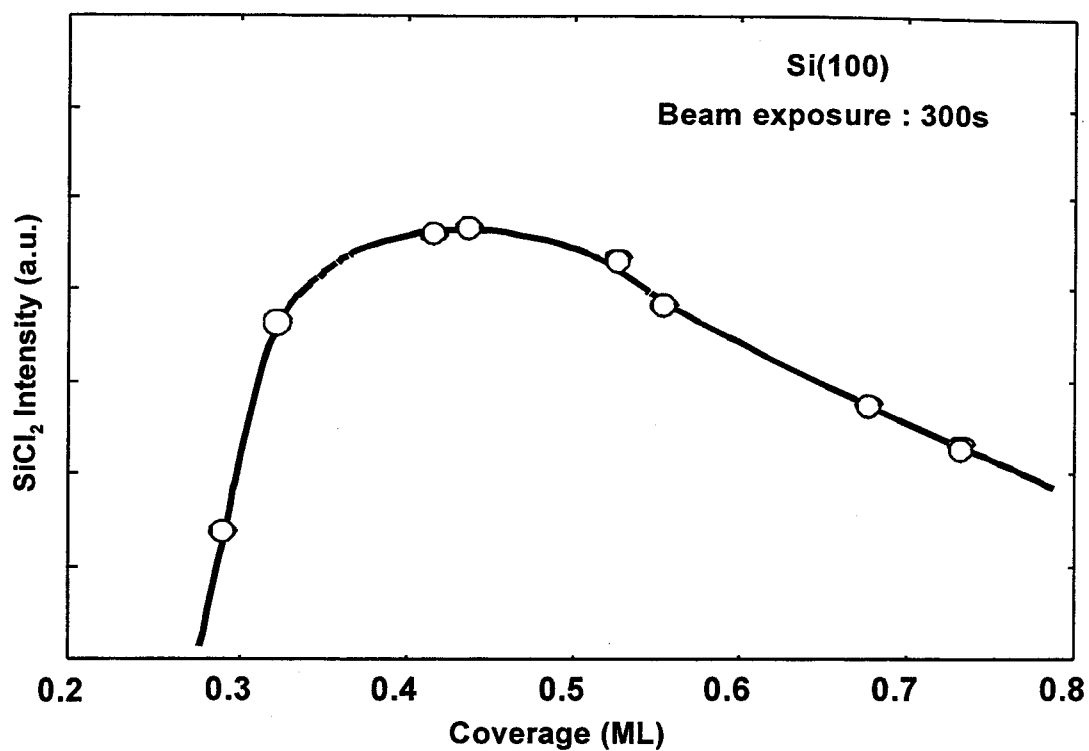


図 6 - 1 2 SiCl₂の脱離反応確率の塩素被覆量依存性

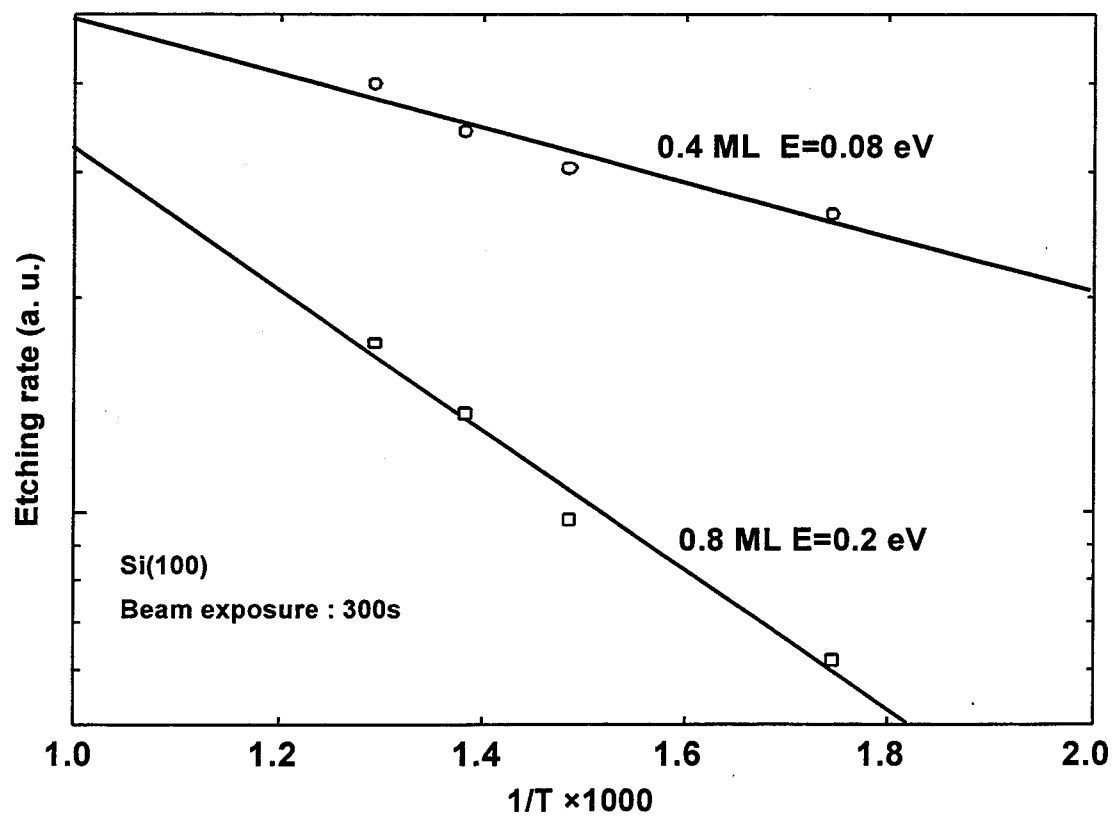


図 6 - 1 3 SiCl₂の脱離反応の活性化エネルギーの塩素被覆量依存性

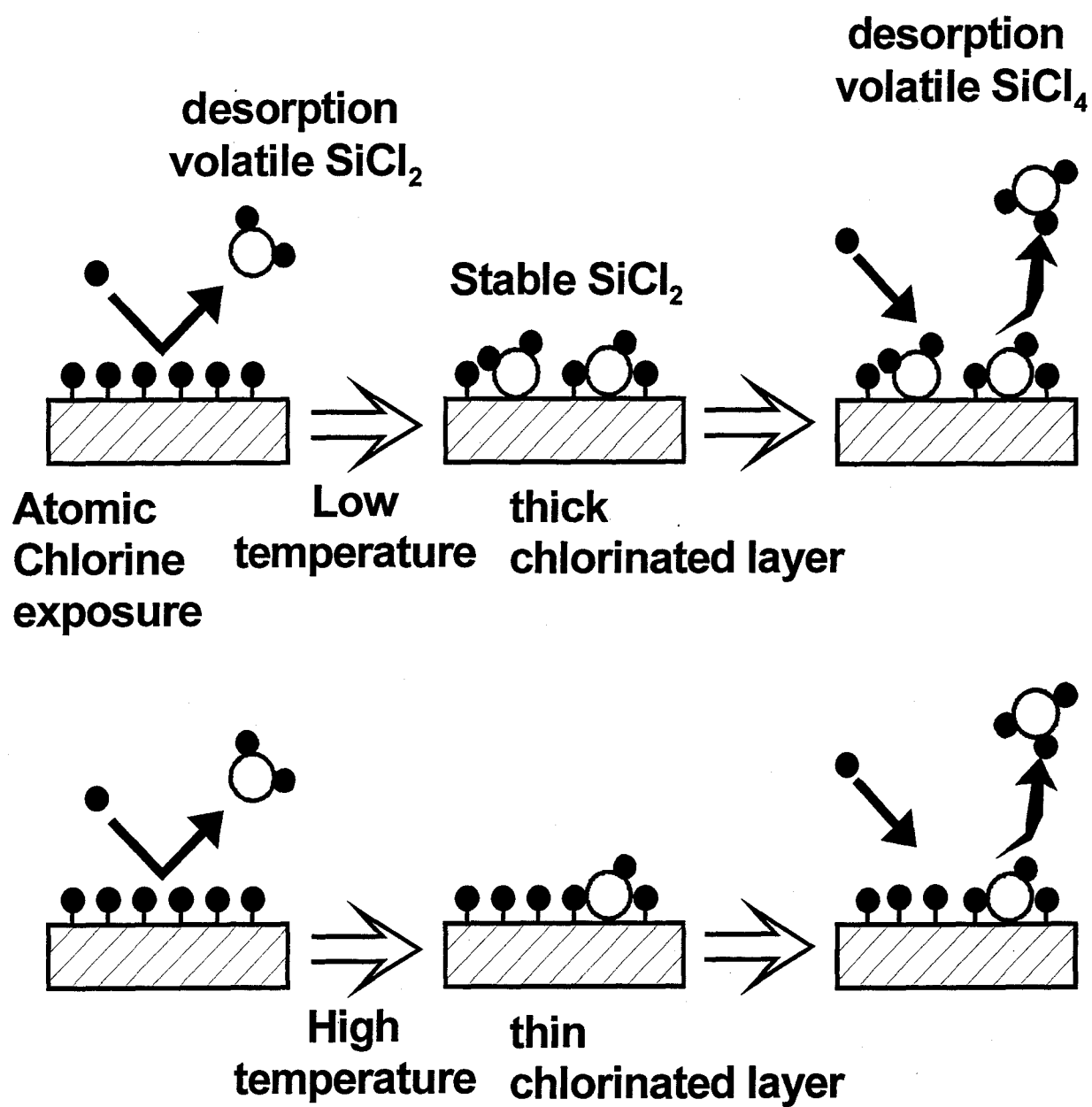


図6-14 塩素原子照射によるシリコン表面の反応モデル

レニウスプロットを示す。活性化エネルギーは表面の塩素の被覆率に依存しており、0.4ML の時には 0.08 eV であり 0.8ML の時には 0.2 eV となり、0.4ML のときの約2倍の高い活性化エネルギーとなっている。これは、先ほど述べたように、塩素被覆率が高いときには表面のダイマーの両端に塩素が吸着しているために、塩素原子の進入のためにはバリアが高くなっているためと考えられる。

6.5. まとめ

エッチングで広く用いられているラジカルである塩素原子の表面反応を調べた。塩素原子の発生には熱解離法を使い、希ガスと混合して噴出させることにより安定した大強度の塩素原子線を得た。この塩素原子線を表面に入射しその TOF スペクトルを調べ、塩素原子の吸着過程を明らかにした。塩素原子は、表面に物理吸着することなく、表面で散乱されるかシリコン基板と反応し塩化物を形成する。形成された塩化物は、 SiCl が主であり塩素分子の吸着の場合と同じであるが、 SiCl_2 や SiCl_3 等の高次の塩化物が少量の表面に観測された。

塩素原子を照射したときには、上記のような高次の塩化物が表面に形成されるために塩素分子では反応が起こらない低温で反応が進むことが明らかになった。このときの反応生成物としては、 SiCl_2 として脱離していくものと SiCl_4 として脱離していくものの2種類に分類でき、基板温度に対して逆の依存性を持っていた。これは、基板温度が高くなると SiCl_2 として優先的に脱離してしまうため、 SiCl_4 として脱離するための反応前駆体の濃度が表面で減少し、 SiCl_4 として脱離するものが減少するためと考えられる。すなわち、この2つの反応過程は競合過程である。

塩素原子に見られる高次の塩化物の脱離反応は、入射した塩素原子が直接シリコン原子と反応するために基板のシリコン原子の状態に依存している。塩素原子の反応確率がシリコン表面の塩素被覆率に依存しており、塩素被覆率が $1/4$ 層以下の時には全く反応が進行しない。塩素被覆率が高くなると急激に反応確率は上昇し、緩やかに減少していく。また、このときの反応確率の活性化エネルギーは約 0.4 eV と分子の場合に比べて1桁程度低くなっており、塩素被覆率に依存していることが明らかになった。

6 章の参考文献

- (1) VLSI Technology edited by S.M.Sze (McGraw-Hill, 1993).
- (2) Glow Discharge Processes, H. Chapman, (John Wiley & Sons, New York, 1980)
- (3) H. F. Winters and J.W. Coburn, Surf. Sci. Rep. **14**, 161(1992).
- (4) G.S.Oehrlein, R.M.Tromp, J.C.Tsang, Y.H.Lee and E.J.Petrillo, J. Electrochem. Soc., **132**(1985)1441.
- (5) 半導体ドライエッチング技術 徳山巍編, (産業図書, 1992).
- (6) 中村守孝, 半導体研究 36 西澤潤一編 工業調査会, pp.103, (1992).
- (7) K. Tsujimoto et al.: Proceedings of Symposium on Dry Process, October 24-25, 1988, Tokyo, .42
- (8) M. Nakamura et al.: Proceedings of Symposium on Dry Process, October 24-25, 1988, Tokyo, .42
- (9) M.Nakamura Jap. J. Appl. Phys. **28**, 2142(1989).
- (10) E.A. Ogryzlo, D.L. Flamm, D.E. Ibbotson and J.M.Mucha, J. Appl. Phys. **64**, 6510(1988).
- (11) E.A. Ogryzlo, D.E. Ibbotson, D.L. Flamm and J.M.Mucha, J. Appl. Phys. **67**, 3115(1990).
- (12) M. Sekine, H. Okano and Y. Horiike, Symp. on Dry Process **5**, 97(1983).
- (13) H. Okano, Y. Horiike and M.Sekine, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 68(1988).
- (14) Y. Horiike, N. Hayasaka, M. Sekine, T. Arikado, M. Nkase and H. Okano, Appl. Phys. A **44**, 313(1987).
- (15) W. Muler-Markgraf and M.J. Rossi, J. Vac. Sci. Technol. A, **9** 217(1991).
- (16) L.J. Whitman, S.A. Joyce, J.A. Yarmoff, F.R.WcFeely and L.J. Terminello, Surf. Sci. **232**, 297(1990).
- (17) Schnell, D. Rieger, A. Bogen F.J. Himpsel, K. Wandelt and W. Steinmann, Phys. Rev. B, **32**, 8057 (1985)
- (18) J.J. Boland, Science **262**, 1703(1993).
- (19) J.J. Boland and J.S. Villarrubia, Phys. Rev. B **41**, 9865(1990).
- (20) J.S. Villarrubia and J.J. Boland, Phys. Rev. Lett. **63**, 306(1989).
- (21) R.B. Jackman, H. Ebert and J.S. Foord, Surf. Sci. **176**, 183(1986).
- (22) W. Sesselmann, E. Hudeczek and F. Bachmann, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 1284(1989).
- (23) M. Sekine, H. Okano and Y. Horiike, Symp. on Dry process **5**, 97(1983).
- (24) Y. Horiike, N. Hayasaka, M. Sekine, T. Arikado, M. Nkase and H. Okano, Appl. Phys. A **44**, 313(1987).
- (25) N. Aoto, E. Ikawa and Y. Kurogi, Surf. Sci. **199**, 408(1988).
- (26) F.X. Campos, G.C. Weaver, C.J. Waltman and S.R. Leone, J. Vac. Sci. Technol. B, **10** 2217(1992).
- (27) G.C. Weaver and S.R. Leone, Surf. Sci. **328**, 197(1995).
- (28) Y. Teraoka and I. Nishiyama, Appl. Phys. Lett. **63**, 3355(1993).
- (29) Y. Teraoka and I. Nishiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2240(1994).
- (30) Atomic and Molecular Beam Methods Vol.1 edited by G.Scoles, (Oxford University Press 1988).

第7章 超熱ビームによる表面反応

7.1. はじめに

表面反応は、入射する粒子の状態や表面の状態に大きく依存していることをこれまで明らかにした。6章では、入射する塩素の状態が原子の場合に起こる表面反応は、分子の場合と大きく異なっていることを示した。この章では、入射する粒子の運動エネルギーを変化させたときにどのように表面反応が変化するかを調べた。

プラズマを利用したプロセスでは、表面に入射する粒子は熱程度の速度を持った粒子の他に、数百 eV の運動エネルギーを持つイオンや数 eV 程度のエネルギーを持つ中性の粒子など様々な粒子が表面に入射する¹⁻⁴⁾。数百 eV の運動エネルギーを持つイオンの入射によって起こる表面反応の変化は、既に多くの研究があり反応性スパッタリングと呼ばれる化学反応による増速されたスパッタリングが起こることが知られている³⁻²⁷⁾。

熱エネルギーの分子の持つ運動エネルギーは1 eV 以下であり、数十 eV 以上の運動エネルギーを持つイオンビームと大きく異なる。イオンと熱エネルギーの間のエネルギー領域の運動エネルギーを持つ粒子が表面に入射すると、その運動エネルギーによって表面反応が変わることも知られている²⁸⁻⁵⁰⁾。このエネルギー領域では、運動エネルギーが低いため表面に結晶欠陥を発生しないが、表面反応を変えることができるので、新しい応用分野が開けると期待される。

7.2. 実験方法

7.2.1. 超熱分子線源

数 eV 程度の運動エネルギーを持つ超熱分子線を発生させるためには、次に示すような様々な方法が知られている。この中から、表面反応を調べるために用いることができるソースを選択する必要がある。

- (1) プラズマからイオンを引き出しイオンビームとして利用する。発生できるエネルギーは数 MeV まで可能であるが、100 eV 以下の低エネルギーイオンビームは、空間電荷による発散により発生が困難である。また、荷電変換による中性化を行ない中性のビームとして用いることが可能である³⁴⁾。
- (2) ガス分子を低温で凝縮させた表面にパルスレーザを照射し、アブレーションを利用して発生させる。数十 eV までのエネルギーを持つ粒子を発生させることができる²⁸⁻³⁰⁾。
- (3) シードビーム法を用いた断熱膨張による分子線技術を用いる。発生できるエネルギーはガス分子の質量によるが、数 eV 程度である⁵¹⁾。

(1) のイオンビームを用いる手法は、これまでに様々な分野に用いられている。表面反応の実験を行うために0.1 ML / s 程度の分子数を表面に照射するには、

イオン電流に換算すると 0.1 mA/cm^2 にもなり 100 eV 以下の低速のイオンビームでこの電流値を得ることは非常に困難である。そのため、これまでは 100 eV 以上の高い加速電圧の範囲で実験が行われてきた。また、イオンビームを用いた場合には、分子の持つ電荷の影響も無視できない。このため、荷電変換により中性化する必要があるが、荷電変換によるビーム電流のロスがあり、ビーム量がさらに減少してしまう。この問題を回避するために等価的に低エネルギー・大電流のイオンビームであるクラスターイオンを用いた場合については、8章で詳しく述べる。

レーザアブレーションを用いる手法の最大の問題点は、発生させた分子の速度が幅広い分布を持っているということである。このため、表面反応に影響を及ぼした分子がどのような運動エネルギーを持っていたのかということについて、詳しく調べることができない。また、この手法はパルスビームしか得ることができないのでビーム強度が弱いという問題点もある。ビーム強度を上げるためにレーザの強度を高くすると分子の光解離が起き、様々な種類の分子・原子の混合したビームとなる³⁰⁾。

軽い分子に重い分子を数%の割合で混合しノズルから噴出させるシードビーム法は、熱温度より少し高い数 eV 程度の運動エネルギーを持つ分子線を得るために適している。ノズルの高温加熱とシードビーム法を組み合わせることにより、運動エネルギーの揃った大強度の分子線を発生させることができる。しかし、 10 eV を越える高い運動エネルギーを持つ分子線を発生させることは困難である。また、軽い原子（水素やヘリウム）の運動エネルギーを高くすることができないなど、分子量に依存して運動エネルギーの最大値が決まる⁵¹⁾。

これらの手法は様々な問題点を抱えているが、これまでに熱エネルギーを越えた運動エネルギーを持つ分子・原子線を発生させ、種々の表面反応の研究が行われている。この章では、数十 eV 以下の運動エネルギーの揃った大強度の分子線を発生させることのできるシードビーム法を用いて、表面反応が入射粒子の運動エネルギーによってどのように変わるかを調べた結果について述べる。

7.2.2. シードビーム法による分子線の発生

断熱膨張を利用した分子線の発生方法では、分子の持つ熱エネルギーは運動エネルギーに変換される。図7-1にこのようにして発生させた He 、 Ar 、 Cl_2 分子線の飛行時間スペクトルを示す。 He の分子線の飛行時間が短いということは He 分子の速度が著しく速いことを示している。これは、 Ar や Cl_2 分子に比べて He 分子の質量が $1/10$ 程度であるため、同じ運動エネルギーになるためには He の速度は $\sqrt{10}$ 倍になることが必要であるためである。 Ar や Cl_2 の速度を He と同じ速度にすることが可能であれば、 Ar や Cl_2 の運動エネルギーは、約 10 倍となる。

分子量の大きい重い分子を水素やヘリウムのような分子量の小さい分子に数%混入させた混合ガスを、小孔から吹き出させる。この時に断熱膨張が起こり、分子線の速度が揃いながら真空中を膨張する。混合ガス中の大多数を占める軽い分子に吹き出された分子流の速度は揃うので、その中に混ざっている少量の重い分子も軽い分子の速度と同じになる。重い分子が軽い分子と同じ速度になると重い分子の持つ運動エネ

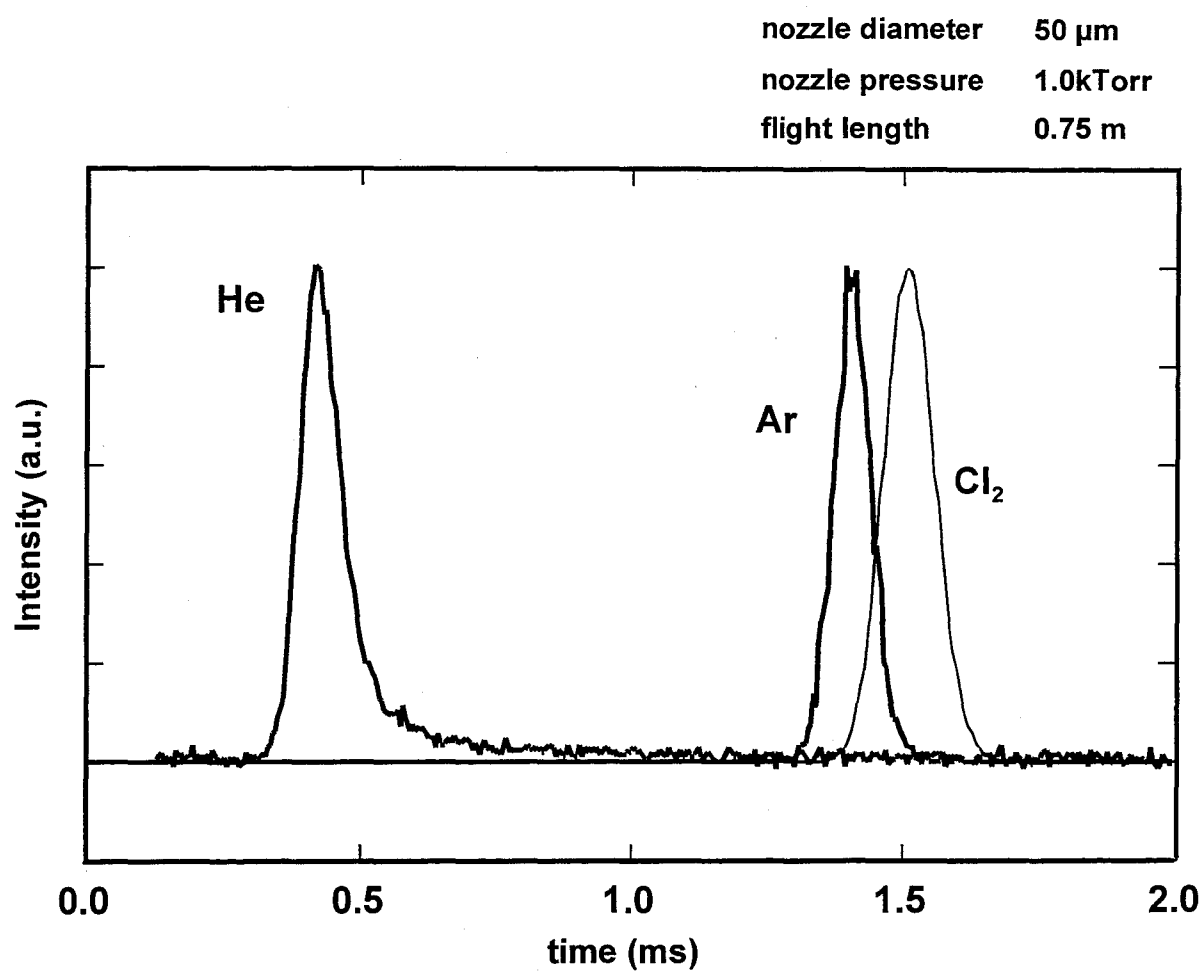


図 7-1 He, Ar, Cl₂分子線のTOFスペクトル

ルギーは大きくなる。これを利用して高い運動エネルギーを持つビームを発生させる。

シードビーム法では、断熱膨張時に起こる現象を利用しているので十分な断熱膨張が起こり、重い分子の速度が軽い分子の速度と一致するように分子線の発生条件を整えなければならない。また、十分断熱膨張が起こると分子の速度分布は狭くなり、運動エネルギーの良く揃った分子線を得ることが可能となる。断熱膨張が十分起こるためには、ノズルの孔を小さくし高い圧力で噴出させることが必要である。

図7-2に異なった2つの条件で噴出させた場合の分子線の飛行時間分布を示す。図7-2(b)の飛行時間スペクトルは、Heに10%のCl₂を混合したガスを100 μmのノズルから0.2 Torrの圧力で噴出させたものである。この条件では、Heの速度分布は室温のボルツマン分布より狭くビームの温度は低下しているが、十分な断熱膨張が行われていないためHeの速度分布は広がっている。しかし、図7-2(a)に示のようにHeに2%のCl₂を混合したガスを50 μmのノズルから1 Torrの圧力で噴出させると、断熱膨張が十分起こりHeの速度分布は狭く平均速度も大きくなる。このときCl₂の速度はHeの速度に非常に近くなりCl₂が高い運動エネルギーを持っている。さらに、塩素の速度分布は狭く、運動エネルギーの良く揃った分子線が得られていることがわかる。

このように、シードビーム法を使うと簡単にエネルギーの揃った分子線を発生させることができるが、ノズル温度が室温では1 eV前後の運動エネルギーを持つ分子線しか得られない。ノズルを加熱し断熱膨張前の分子の運動エネルギーを高くしておくことにより、高い運動エネルギーを持つ分子線を発生させることができる。さらに、ノズル温度を変化させることにより分子線の運動エネルギーを変えることができるという利点がある。この手法では容易に運動エネルギーの異なった分子線を発生させることができるので、表面反応が運動エネルギーによってどのように変化するかを調べるのに適している。

図7-3にシード法を使い加熱したノズルからHe / Cl₂混合ガスを噴出させたときの飛行時間分布(b)と、運動エネルギー分布(a)を示す。図中のR. T.はシード法もノズル加熱も全く行わないときのエネルギー分布であり、Cl₂の持つ運動エネルギーは0.1 eVと熱エネルギー程度である。しかし、シード法を用いることにより1 eV程度の運動エネルギーを与えることができ、さらに900℃にノズルを加熱することにより3 eVの運動エネルギーを与えることができる。このときの運動エネルギーは、2~4 eVの比較的広い範囲に分布している。このようにして得られた運動エネルギーの揃った分子線を表面に入射させることにより、表面反応がどのように変化するかを調べた。

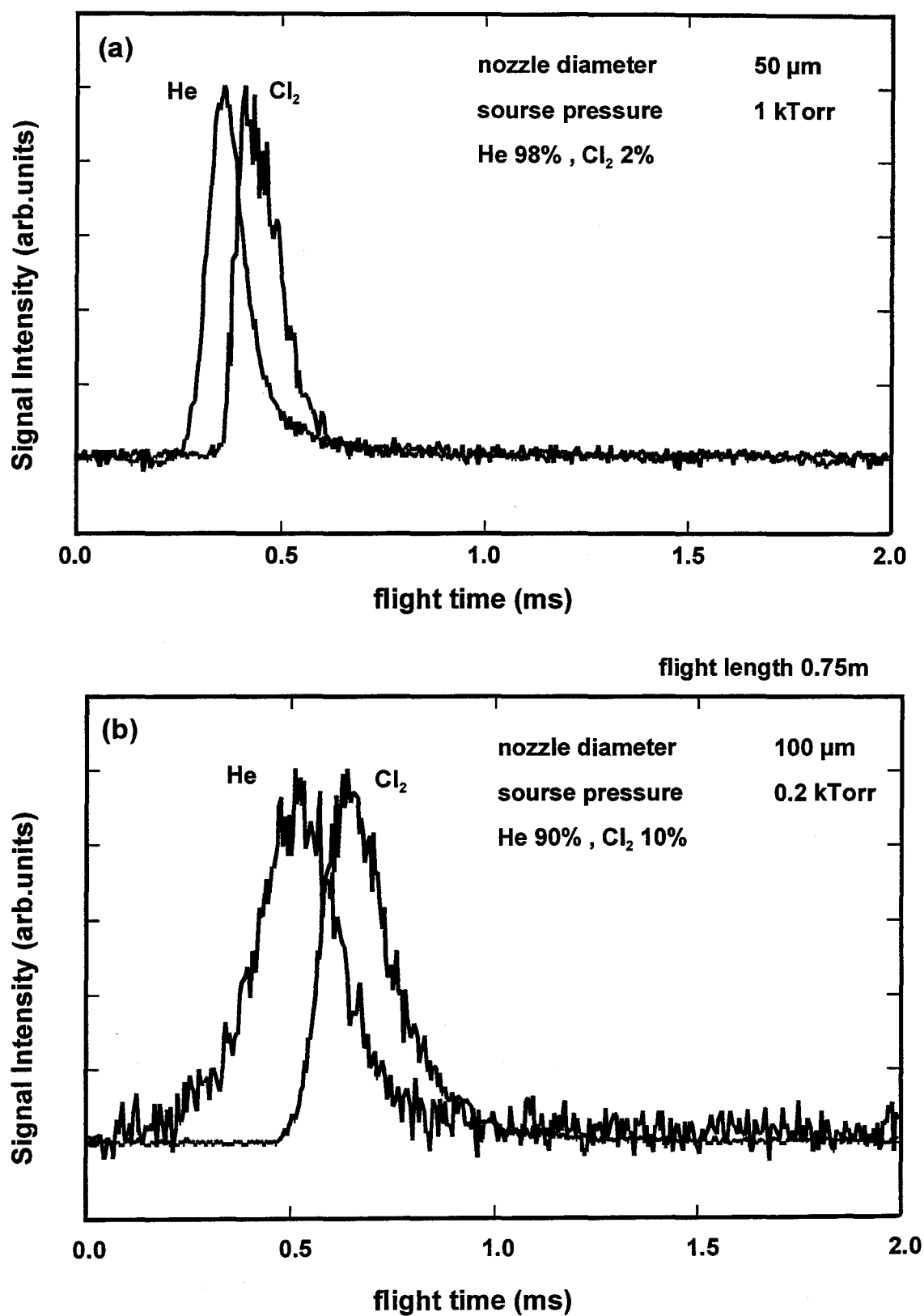


図 7-2 異なったHe 混合比を持つ塩素分子線のTOF スペクトル

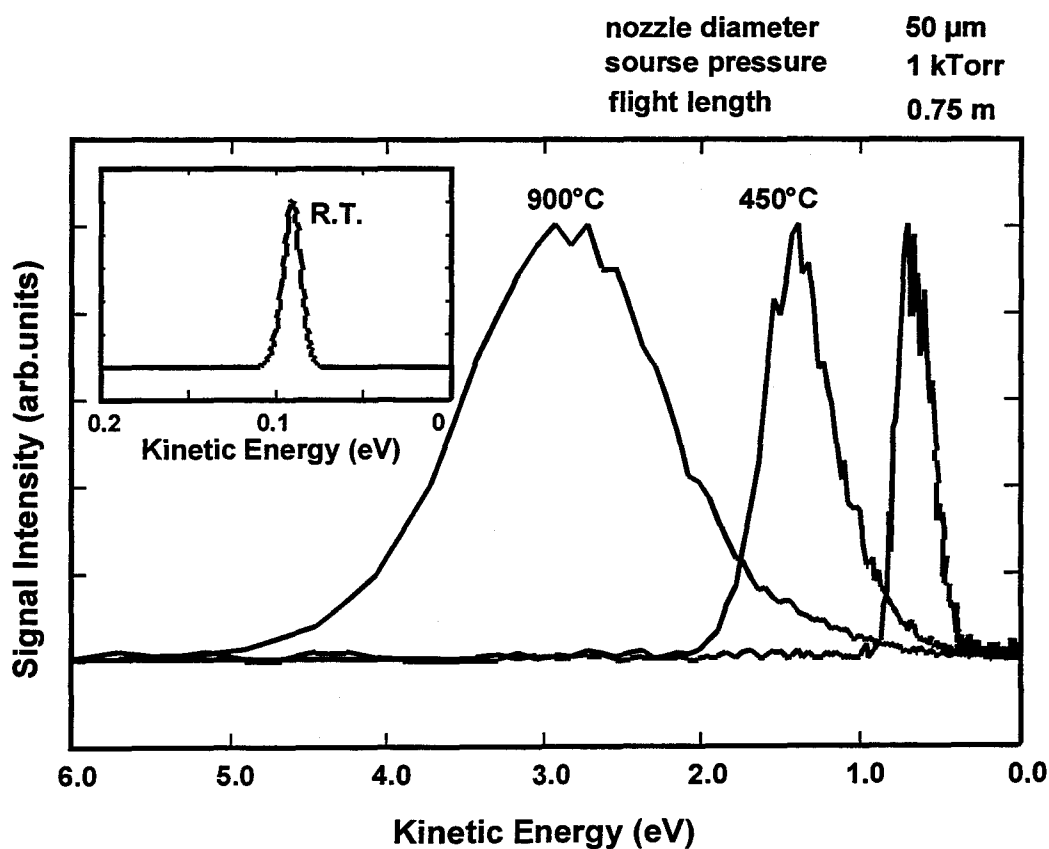
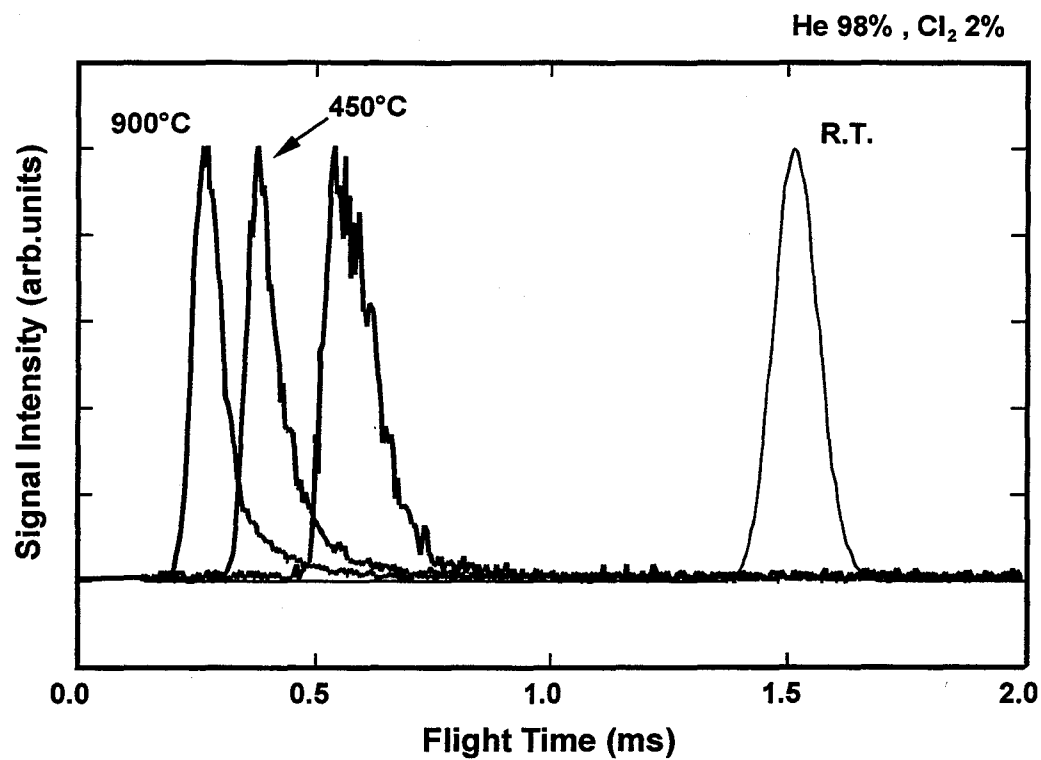


図 7-3 シードビーム法で発生させた塩素分子線の TOF スペクトルとその運動エネルギー分布

7.3. 超熱塩素分子・原子の表面反応

7.3.1. 超熱塩素分子による増速反応

5、6章に述べたシリコン表面での塩素分子・原子の反応が、入射する塩素分子や原子の運動エネルギーによってどのように変化するかを調べた。塩素分子線を入射させたときに表面から脱離してくる SiCl_2 分子の強度を測定し、これが入射する塩素分子の運動エネルギーを変化させたときにどのようになるかを調べた。図7-4に基板温度を 370°C に固定しときの反応確率の入射エネルギー依存性を示す。

入射する塩素分子の運動エネルギーが 2 eV 以下の時には、全く反応確率に変化がなく、表面反応は塩素分子の運動エネルギーに関わらず全く同一である。しかし、入射エネルギーが 2 eV を越えると反応確率が高くなっており、表面反応が増速されている。 2 eV 以上の入射エネルギーでは、反応確率は入射エネルギーが高くなるにつれて高くなっている。この実験ではノズルの温度を変化させて塩素分子の運動エネルギーを変えているが、ノズルをあまり高温に加熱すると分子が解離してしまうという問題が生じる。このため、塩素分子の解離が起こらない 900°C 以下のノズル温度で実験を行うことが必要であり、塩素入射エネルギーは 3 eV 以下となっている。

今回行った実験より1桁程度高い数十 eV の塩素分子イオンを用いた実験では、同様に運動エネルギーの増加に伴って反応確率が増加することが知られている。数十 eV の運動エネルギーを持つ塩素分子イオンによる反応確率は1前後の値が報告されており、今回の実験で得られた値より1桁程度高い値になっている。このように、今回の実験で得られた結果の外挿上にはイオンビームを用いた実験結果があり、運動エネルギーが表面反応に大きく影響を及ぼすことが 2 eV 以上の広い運動エネルギーの範囲で起こることが明らかになった。

運動エネルギーによる反応増速作用は、どこかの反応過程を増速させているが、次のような吸着・反応・脱離の3つの過程の可能性がある⁴⁸⁻⁵⁰⁾。

(1) 吸着：

運動エネルギーが、基板表面に分子が吸着する確率を高くする。塩素分子は塩素飽和吸着表面にはほとんど吸着しないが、この吸着確率を高くすることにより、表面の塩素被覆率を高くし SiCl_2 のような脱離しやすい塩化物を形成しやすくする。

(2) 反応：

高い運動エネルギーを持つ塩素分子が表面に吸着している塩素原子などに衝突し、運動エネルギーを与えることにより表面反応を増速させる。表面での反応は、イオンや電子で励起されることは知られており、吸着原子の変位や電子励起により反応が増促される。

(3) 脱離：

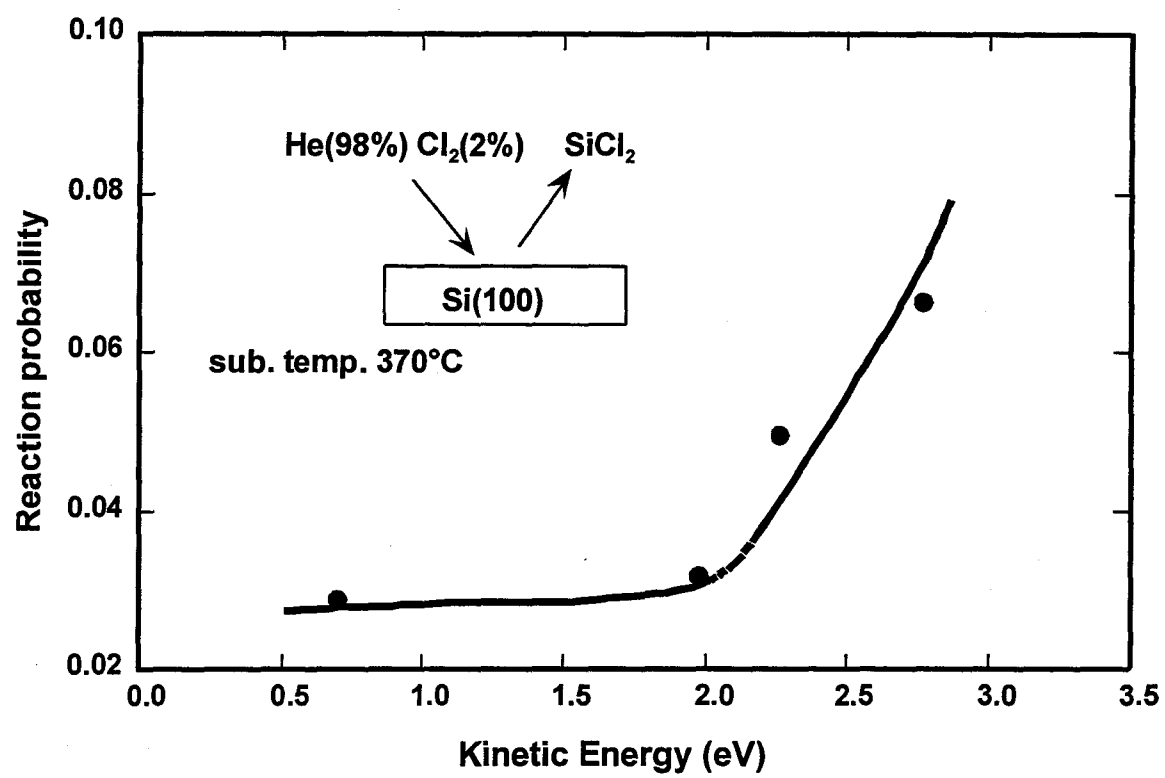


図 7-4 SiCl₂の脱離強度の運動エネルギー依存性

表面に形成された反応生成物の脱離を増速させる。このときに脱離する反応生成物はすでに表面に形成されているので、脱離のために必要なエネルギーは入射分子との衝突により供給される。

このような3つの過程を増速するメカニズムがあるが厳密には区分は非常に困難である。吸着増速させるメカニズムは、これまでにシリコン表面での CO_2 の吸着⁵²⁻⁵⁶⁾ などが知られている。入射する分子の解離を促進させることができれば、分子は容易に化学吸着することができる。イオンによる反応の増速は良く知られた現象であるが、その動的過程については不明である。脱離を促進させるメカニズムは、脱離物が表面で形成されていることが必要であるので、脱離物の種類と表面に形成されている反応生成物を比較することで調べることが可能である。

今回見いだされた塩素分子による反応確率の増速作用が、どの過程が増速されたことによるものなのかを調べるために、塩素分子と近い質量を持ち化学的に安定な希ガス分子である Xe 分子をシード法により同様に加速して衝突させ、表面反応が促進するかを調べた。 Xe の場合には塩素分子のように分子の解離という問題がないので、ノズルを塩素の場合に比べて高温にすることができ、入射エネルギーを塩素分子の場合に比べて高くすることができる。しかし、5 eV と塩素分子より高い運動エネルギーを持つ Xe 分子を表面に衝突させても全く脱離物は観察されなかった。

このことは、反応に関与する塩素分子自身が高い運動エネルギーを持つことが、反応を増速させるためには必要であり、化学反応に関与しない希ガスのようなものが高い運動エネルギーを持っていても有効に作用しないということを意味している。すなわち、衝突によって吸着種がエネルギーをもらうことにより脱離や反応が促進されたのではなく、高い運動エネルギーを持って入射する塩素分子自身が脱離や反応に関わっているということになる。

塩素分子の運動エネルギーによる反応確率の促進効果をさらに詳細に調べるため、入射する塩素分子の運動エネルギーを一定にして、基板温度を変化させて反応確率がどのように変化するかを調べた。運動エネルギーを 2.6 eV に固定したときの反応確率をアレニウスプロットしたものを図7-5に示す。基板温度が高いときには、5章で示したように 3.6 eV という高い活性エネルギーを持つ SiCl_2 の脱離反応が起こる。基板温度が低いとこの反応が起こらなくなるが、代わりにこれとは異なった低い活性化エネルギーを持つ反応が起こる。450℃以下の基板温度では、運動エネルギーによって促進される低い活性化エネルギーを持つ反応が支配的になる。このときの活性化エネルギーは 0.2 eV と高温での反応の活性化エネルギーに比べて1桁程度低くなる。

0.2 eV という非常に低い活性化エネルギーは、塩素飽和吸着表面に塩素原子を入射させた時に起こる反応と同じ活性化エネルギーである。低温では塩素分子はほとんど反応しないが、6章に述べたように塩素原子は低温でも反応する。低温で起こる塩素原子の反応生成物も SiCl_2 である。このことから、入射した塩素分子が表面で解離することにより反応が進行したと考えられる。

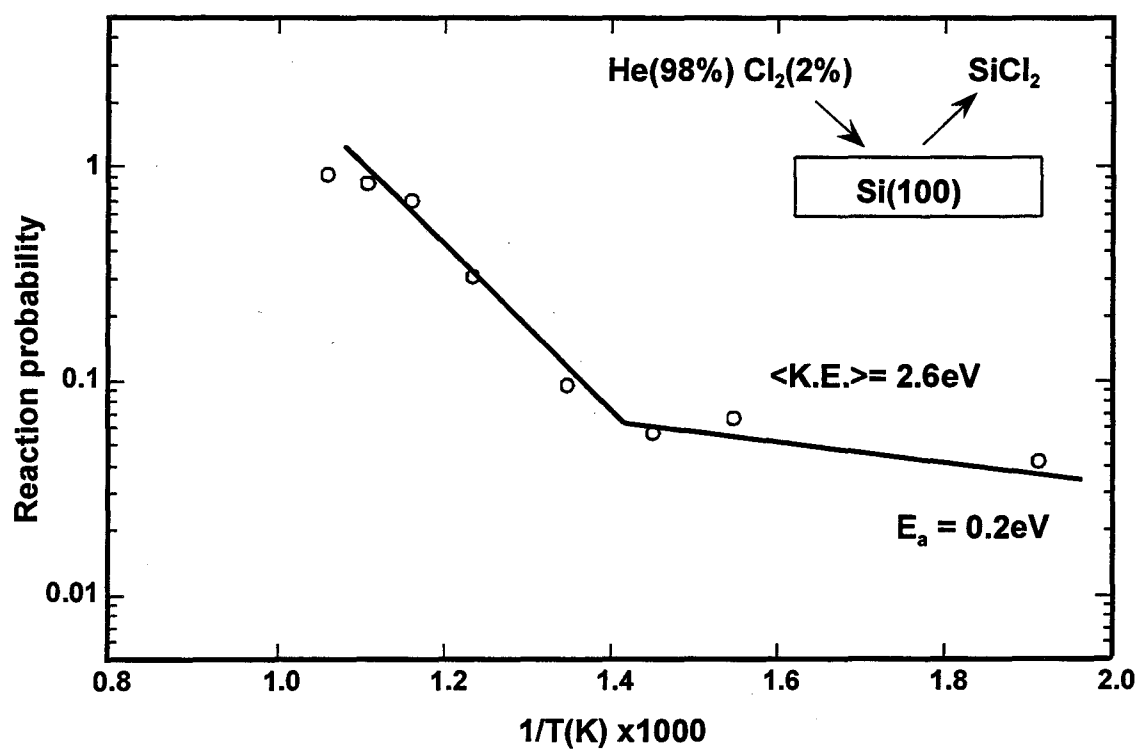


図 7-5 入射塩素分子の運動エネルギーが2.6eVの時のアレニウスプロット

7.3.2. 超熱塩素原子による反応の促進

塩素分子に運動エネルギーを与えることにより反応促進することを明らかにすることができたので、次に、塩素原子による反応が運動エネルギーにより促進されることを調べた。塩素原子を加速するために、分子の場合と同様にノズル加熱を併用したシード法を用いた。図7-6にその結果を示す。6章に示したような運動エネルギーをほとんど持たない場合には、塩素原子の反応確率は0.1程度である。この値は、塩素分子を2.6 eVに加速して反応を促進させた時の値より大きい。塩素原子の持つ運動エネルギーを1.8 eVと高くすると表面反応は促進され、反応確率は0.3と高くなる。塩素分子の場合には、反応を促進させるためには2 eV以上の運動エネルギーが必要であったが、塩素原子場合にはより低いエネルギーでも反応が促進される。

塩素原子線を得るためにはノズルを1200℃以上に加熱しなければならないので、ノズルの温度を下げて低い運動エネルギーを持つ塩素原子線を得ることができない。このため、図7-6に示した2点の間の運動エネルギーを持つ原子を使った実験ができないが、分子に比べて反応を促進させるために必要な運動エネルギーのしきい値は原子線の場合非常に低いか、もしくは全くないと考えられる。この結果は塩素分子の場合には、明らかなしきい値があったことと大きく異なる。

この違いは、分子の場合には分子が解離しなければ塩化物を表面で形成することができないことによると考えられる。塩素分子を解離させて塩素原子にするための解離エネルギーは、2.5 eVである。塩素分子の運動エネルギーのしきい値である2.0 eVは、塩素分子を解離させ塩素原子にするために必要なエネルギーであると考えられる。塩素原子の場合には解離させることが必要でないために、運動エネルギーにしきい値がなく、運動エネルギーはすべて反応を促進させるために用いられたと考えられる。

入射塩素原子の運動エネルギーが1.8 eVと高いときの反応確率の活性化エネルギーは、入射エネルギーが低いときの値と同じ0.2 eVであり、活性化エネルギーは入射原子の運動エネルギーに依存していない。すなわち、高い運動エネルギーを持つ塩素分子や塩素原子の活性化エネルギーは、低速の塩素原子の活性化エネルギーと全く同じである。このことは、これらの3つの異なる条件の入射条件でも、反応を律速している段階が同じであることを示唆している。

7.4. 超熱Xe照射による脱離反応

7.4.1. Xe F₂ 吸着層の構造

塩素以外のハロゲン分子であるフッ素も半導体製造工程では、広く用いられてるガスである。フッ素原子はシリコンと室温で反応を起こし、シリコンフッ化物を形成し表面から脱離していく。すなわち、フッ素は塩素分子と異なり室温でも反応が進行し、厚いフッ化層をシリコン表面に形成する。シリコンとフッ素の反応に、入射粒子の運

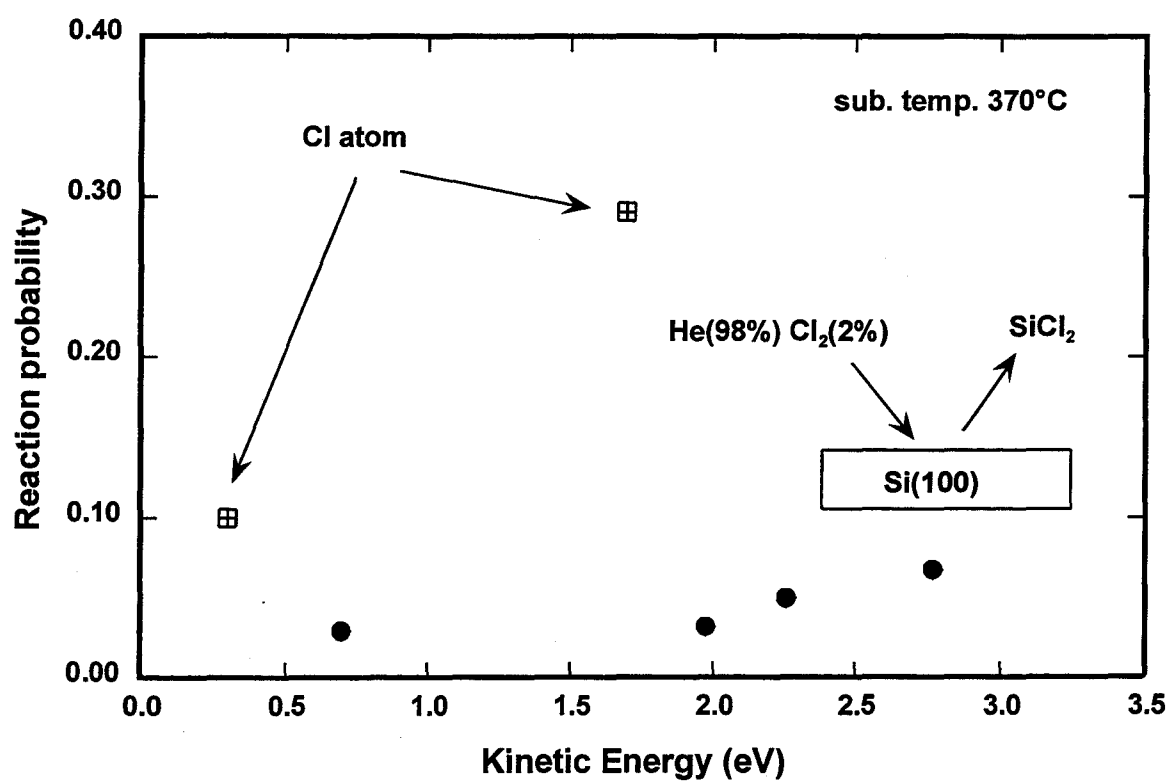


図 7-6 塩素分子・原子の反応確率

動エネルギーがどのように影響を及ぼしているかを調べるため、次の手順で実験を行った。

- (1) 超高真空中で清浄表面を出した Si(100)2x1 表面に XeF₂ 分子線を照射し、表面にフッ化層を形成する。
- (2) 次に、様々な温度で加熱したノズルから噴出させた Xe ビームをこの表面に照射することにより化学的に安定な Xe の衝突による表面反応の促進を行う。
- (3) さらに、Xe を衝突させた表面を昇温脱離法を使って、表面状態がどのように変化したのかを調べる。

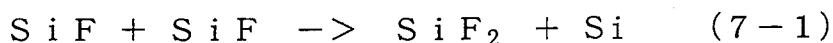
XeF₂ 分子はシリコン表面上で安定な分子ではなく、シリコン表面で解離吸着し非常に厚いシリコンフッ化層を形成⁵⁷⁻⁶⁷⁾する。この厚いフッ化層から、シリコンフッ化物が表面から脱離していく。すなわち、この厚いフッ化層を通して XeF₂ は塩素原子のようにシリコンを室温でエッチングしていく⁶⁸⁻⁷⁷⁾。

このフッ化層の構造については、光電子分光法を用いて詳しく調べられている⁵⁷⁻⁶⁷⁾。XeF₂ の暴露量が低いとシリコンの表面には、SiF が最初に形成される。シリコンの表面に Xe 原子は、全く吸着しない。この SiF 層は、室温では脱離せず、500℃以上の温度で SiF₂ として表面から脱離する⁷⁸⁻⁸⁰⁾。この脱離反応は、塩素吸着時に形成された SiCl の脱離反応と似ている。

XeF₂ の暴露量が増えると表面には SiF₂ や SiF₃ のような高次のフッ化物が形成される。高次のハロゲン化物が表面で形成される様子は塩素原子の吸着に似ているが、XeF₂ を暴露した場合の特徴としては、この高次のフッ化層の厚みが 7 ML 程度まで厚くなることにある。塩素原子の場合には、高次の塩化物は極わずかで表面の塩化物の大半は、SiCl である。一方、XeF₂ を十分暴露した表面では、フッ化層が厚くなるに従って SiF₃ が SiF より多くなる。

このように高次のフッ化物層が、7 ML と非常に厚くなるところに XeF₂ を暴露した表面の特異性がある。従来は、このような厚いフッ化層はフッ素原子により形成されると考えられてきたが、最近の報告によると XeF₂ 固有であることが明らかになった³⁾。

XeF₂ によって形成した厚いフッ化層は 400℃以下の低温で容易に脱離していく。図 7-7 に XeF₂ を 210℃で暴露したシリコンの TDS スペクトルを示す。SiF⁺イオンとして観測されている 500℃付近の鋭いピークは、(7-1) 式のような表面反応による SiF₂ 分子の脱離である。この表面反応は、塩素分子の場合の SiCl が SiCl₂ として脱離するメカニズムと同じである。



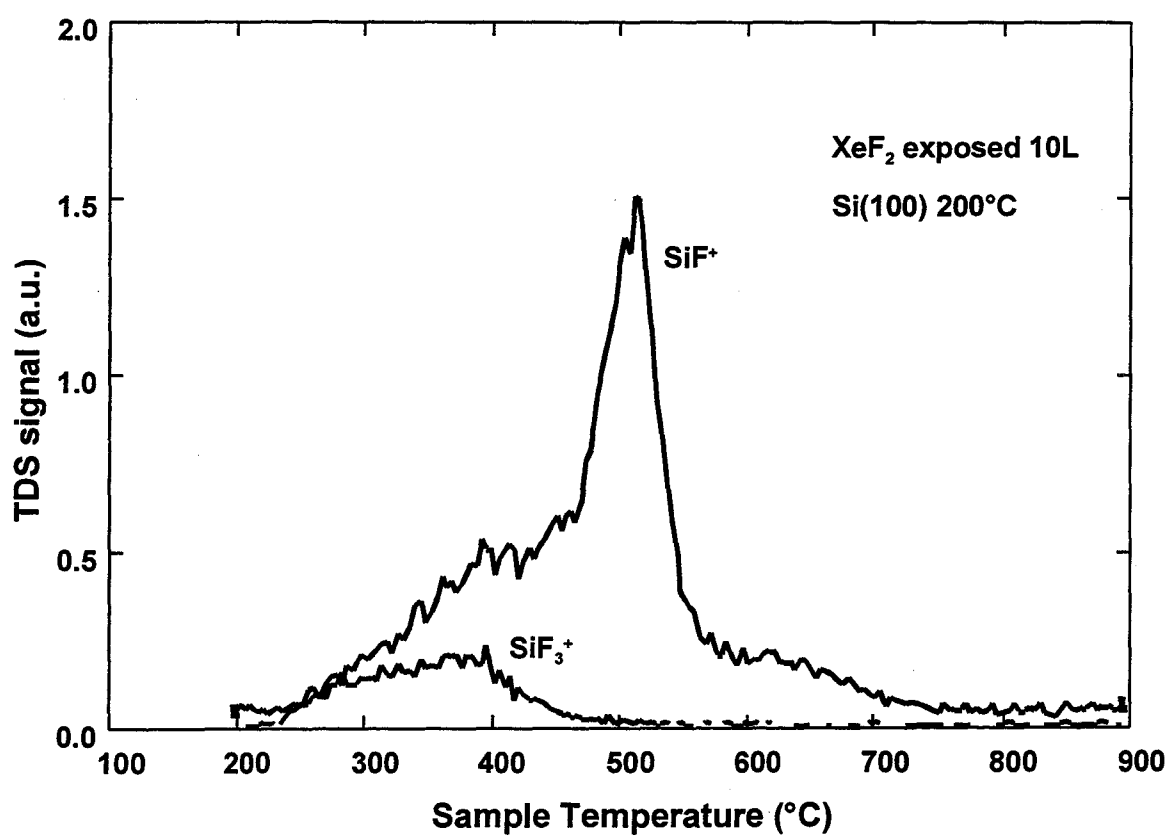


図7-7 XeF₂を暴露した表面のTDSスペクトル

350℃付近に見られる SiF_3^+ イオンの脱離は、広い温度範囲にわたり観測されているが、脱離種は SiF_4 分子であると考えられる。 SiF_4 分子の脱離は XeF_2 の暴露量が少ないときにはほとんど見られず、高次のフッ化層が表面に形成されるに従って観測される。このことから SiF_4 の脱離は高次のフッ化層から起こっていると考えられる。

7.4.2. 超熱 Xe によるフッ化物の脱離

厚いフッ化層を有する表面に高い運動エネルギーを持つ Xe 分子を衝突させ、どのような脱離種が観測されるか調べた。観測された脱離種は、 SiF_3^+ イオンであり SiF_4 分子が脱離していると考えられる。図7-8に4.7 eV の運動エネルギーを持つ Xe 分子を衝突させたときに観測された SiF_3^+ イオンの強度の時間変化を示す。基板温度を210℃に保ち XeF_2 分子を長時間暴露し、厚いフッ化層を形成した後に、高い運動エネルギーを与えた Xe を衝突させている。

この図からわかるように表面から脱離していく SiF_3^+ イオンの強度は徐々に減衰し最終的に脱離が起こらなくなる。これは、脱離反応に寄与する表面のフッ素の量が有限であることによる。表面には先程述べたように SiF や SiF_3 のような様々な種類のフッ化物が存在しており、どの吸着種の脱離が起こったのかを知る必要がある。そこで、Xe を衝突させ SiF_4 分子を脱離させたあとに再度 TDS スペクトルの測定を行ない、表面に残っている吸着種が何であるかを調べた。

図7-9に示すように SiF_4 分子を脱離させた後の TPD スペクトルには、400℃前後の低温で観察されていた SiF_3^+ の脱離ピーク強度は減少している。しかし、500℃で観測されている SiF^+ の鋭い脱離ピークは、強度や脱離温度も Xe を衝突させる前と同じである。これらの結果から、高い運動エネルギーを持つ Xe 分子を衝突させたときに観察された SiF_4 分子の脱離は、シリコン表面で形成されている高次のフッ化物 (SiF_3) 層からによるものであることが明らかとなった。

Xe 衝突による SiF_4 分子の脱離は、入射する Xe の運動エネルギーが低いときは全く起こらない。そこで、この反応の運動エネルギーに対するしきい値を調べるために、種々の運動エネルギーを持つ Xe 分子を XeF_2 を暴露した表面に衝突させ、表面に残ったフッ化物を TPD スペクトルから調べた。その結果を図7-10に示す。 SiF^+ の鋭い脱離ピークとして観察される SiF として吸着しているものは、5 eV 以下の運動エネルギーを持つ Xe を衝突させても全く変化しない。このことは、 SiF 層が非常に安定な層であり Xe の衝突の際にエネルギー貫っても吸着構造が変化せず脱離が全く起こらないことを示している。しかし、 SiF_3^+ の脱離として観測される SiF_x を主体とする高次のフッ化物層は、入射する Xe の運動エネルギーが2 eV を越えると減少してくる。この減少量は、入射 Xe の運動エネルギーが高いほど多くなっており、4.6 eV の運動エネルギーを持つ Xe 分子を衝突させたときには、ほとんど表面からなくなっている。この結果から Xe の

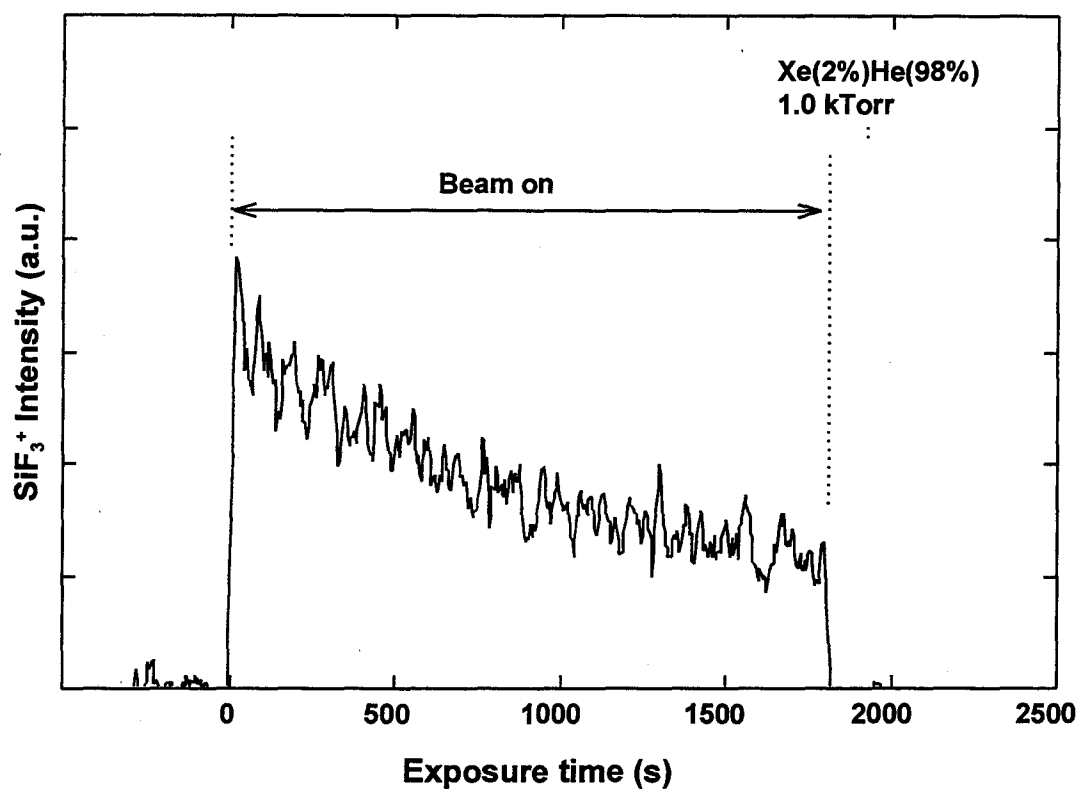


図 7-8 4.7eVの運動エネルギーを持つXe分子を衝突させたときの脱離してくる SiF_3 強度の時間変化

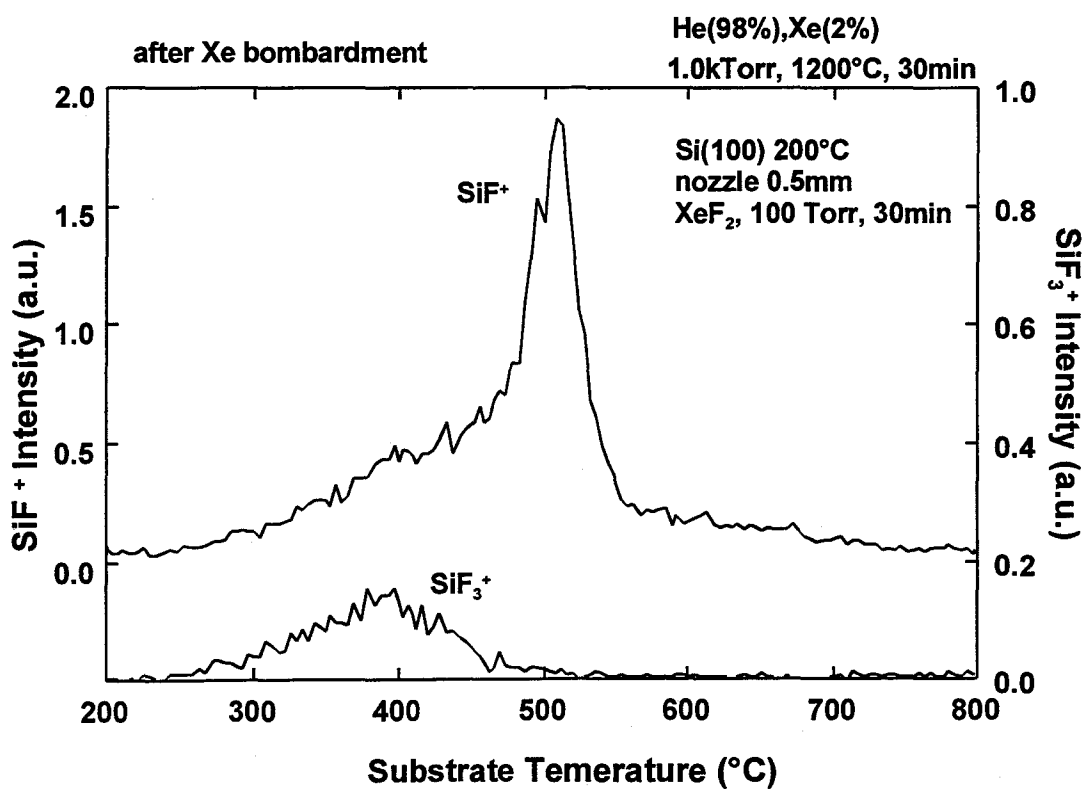
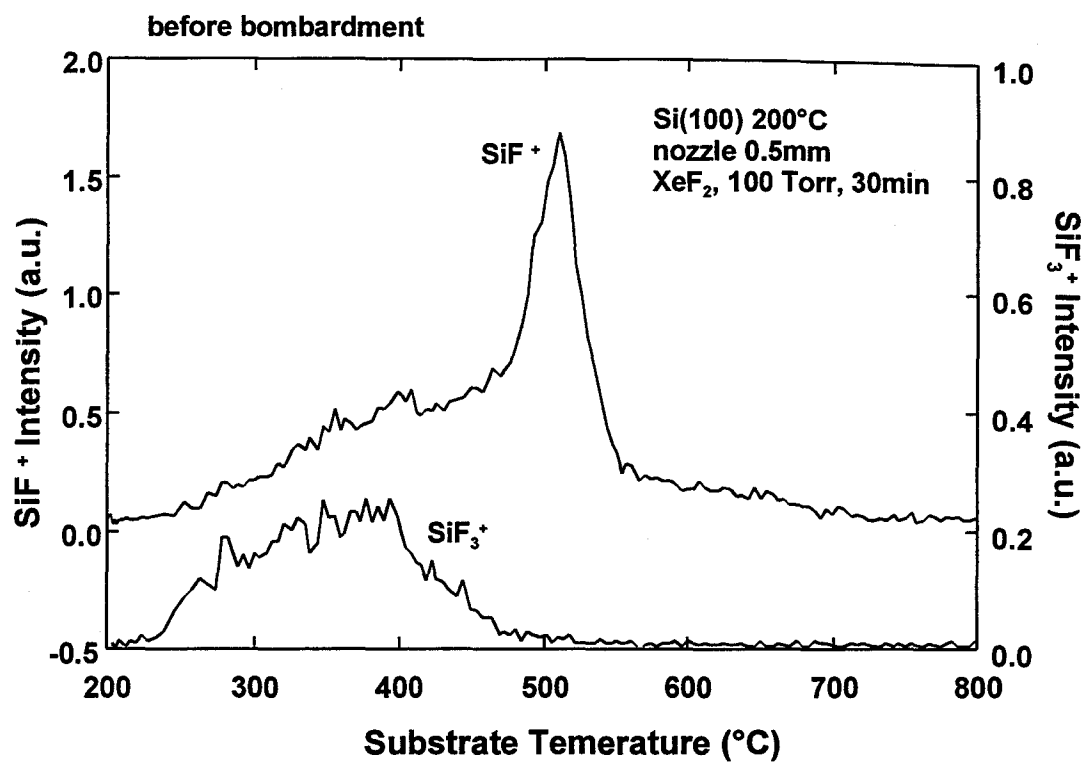
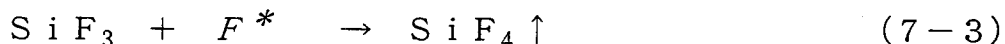


図 7-9 Xe 分子を衝突させた前後の TDS スペクトルの変化

衝突によって起こる脱離は、 SiF_3 を主体とする高次のフッ化物層からによることが明らかになった。

入射分子が Xe なのでシリコンやフッ素とは全く反応しないので、運動エネルギーの高い Xe による表面反応の促進効果は、先ほど述べた塩素ビームによるものとは異なり Xe 衝突による運動エネルギーの付与によるものであると考えられる。 XeF_2 を暴露した表面には、脱離物として観測されている高次のフッ化物が多く存在するので次式のような反応によって SiF_4 分子の脱離が起こったと考えられる。



ここで F^* は運動エネルギーの高い Xe 分子の衝突により励起された状態を指す。

入射する Xe の運動エネルギーが 2 eV を越えなければ、表面にいるフッ素は反応を起こすほど励起されないで、この表面反応には 2 eV にしきい値があると考えられる。これらのモデルを図 7-11 にまとめる。シリコン表面に XeF_2 を暴露することにより表面には SiF や SiF_3 を含んだ 7 ML もの厚い吸着層が形成される。この表面に 2 eV 以上の運動エネルギーを持つ Xe が衝突すると高次のフッ化物が SiF_4 分子として脱離していく。高次のフッ化物がすべて脱離し、表面に SiF しかなくなると表面反応は起こらなくなる。

7.5. まとめ

シードビーム法とノズル加熱によって作り出した高い運動エネルギーを持つ分子や原子を表面に衝突させた場合に起こる反応を調べた。

運動エネルギーの揃った大強度の分子線を作り出すために、 He 混合比を最適化して加熱ノズルから噴出させた。このとき得られた塩素分子線の運動エネルギーは最大 3 eV であった。この超熱分子線をシリコン表面に衝突させてシリコン基板との反応が進行するかどうかを調べた。入射塩素分子線の運動エネルギーが 2 eV を越えると塩素分子の反応が促進されることがわかった。塩素原子の場合は加速しない原子線でもシリコンとの反応は進行するが、塩素原子に 1.8 eV の運動エネルギーを与えると分子の場合と同様に増速反応が見られた。さらに、塩素原子の反応には、運動エネルギーのしきい値が見られなかった。このことは塩素分子の持つ運動エネルギーが塩素分子の解離のために用いられていることを示唆している。また、超熱塩素分子線と塩素原子線の活性化エネルギーは、0.2 eV と同じであることもわかった。

XeF_2 をシリコン表面に吸着させ数 ML の厚いフッ化層を形成した表面に高い運動エネルギーを持つ Xe 分子線を衝突させて、表面から脱離する分子を調べた。表面から脱離する分子種は SiF_4 であり、照射時間とともに脱離強度が減少してくる。TDS の測定からこのときに減少した吸着種は $\text{SiF}_x (x \geq 2)$ であり、高次のフッ化物だけが反応して表面から脱離していることがわかった。この衝突誘起の表面反応が

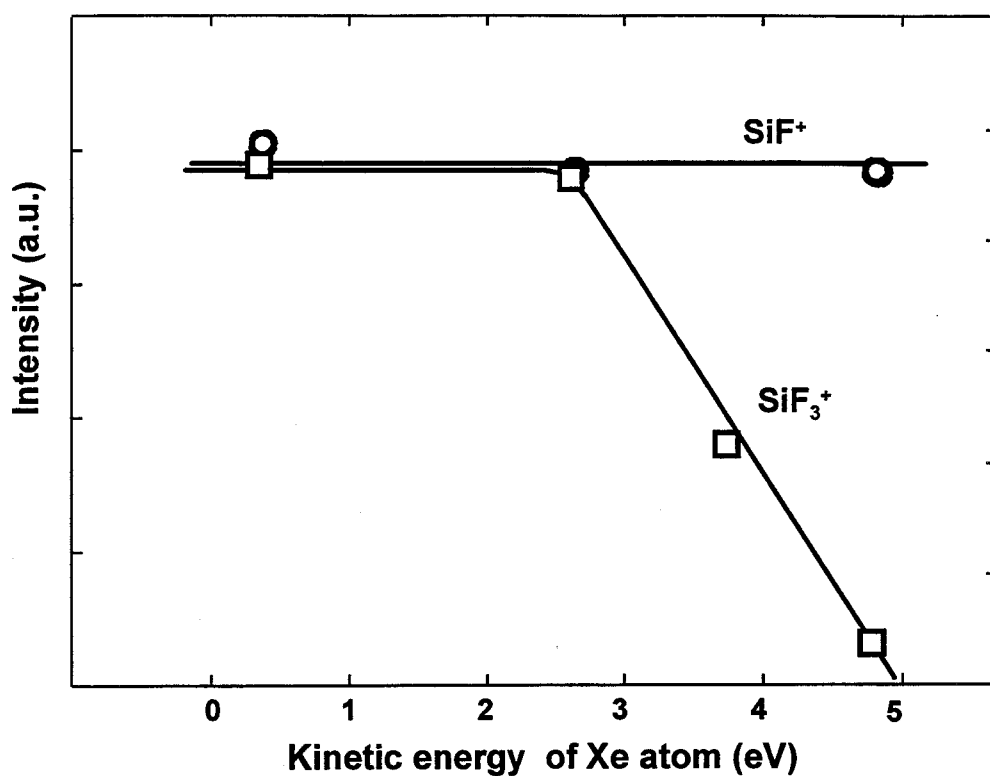


図 7-10 種々の運動エネルギーを持つXe分子線を衝突させた表面のTDSスペクトル

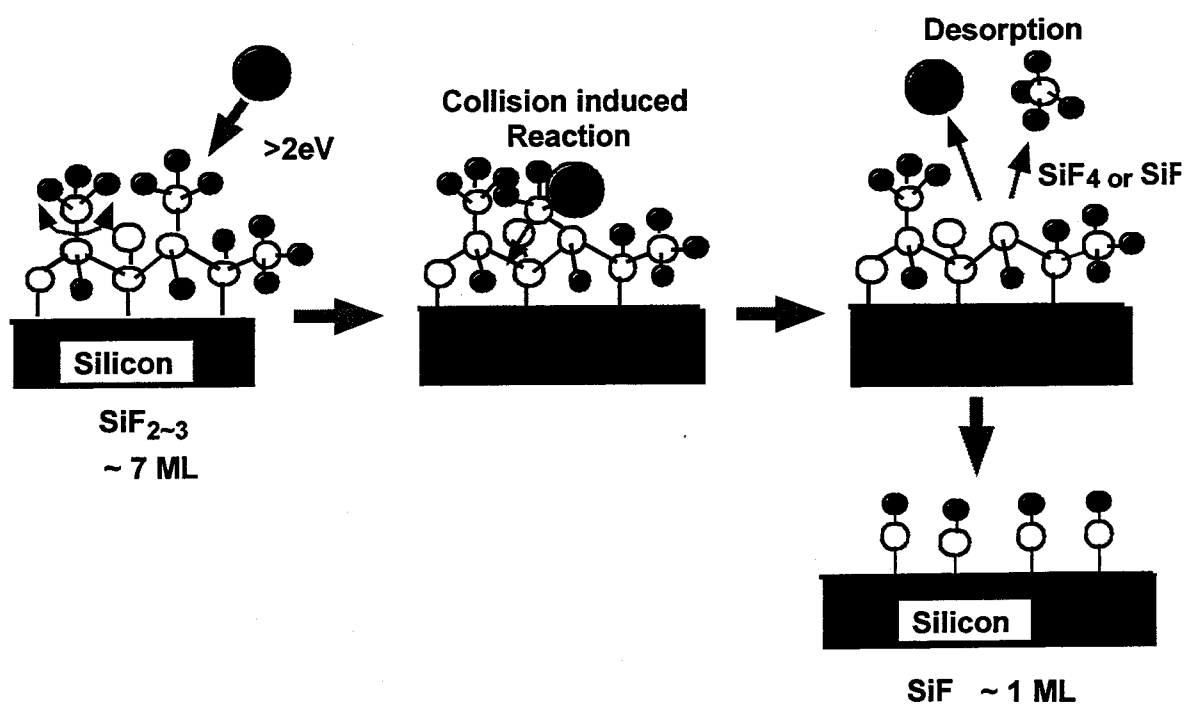


図 7-11 加速したXe分子の衝突によるフッ素吸着表面の脱離モデル

進行するためには、入射する Xe 分子の運動エネルギーとして、2 eV 以上必要なことが明らかとなった。

7 章の文献

- (1) VLSI Technology edited by S.M.Sze (McGraw-Hill, 1993).
- (2) Glow Discharge Processes H. Chapman, (John Wiley & Sons, New York, 1980)
- (3) H. F. Winters and J.W. Coburn, Surf. Sci. Rep. **14**, 161(1992).
- (4) 半導体ドライエッチング技術 徳山巍編, (産業図書, 1992).
- (5) T.J. Chuang, H. F. Winters and J.W. Coburn and T.J. Chuang, Appl. Surf. Sci., **2**, 514(1978).
- (6) J.W. Coburn and H. F. Winters, J. Appl. Phys., **50**, 3189(1979).
- (7) H. F. Winters and J.W. Coburn, Appl. Phys. Lett., **34**, 70(1979).
- (8) J.W. Coburn and H. F. Winters, J. Vac. Sci. Technol., **16**, 391(1979).
- (9) H. F. Winters, J.W. Coburn and T.J. Chuang, J. Vac. Sci. Technol. B, **1**, 469(1983).
- (10) H.F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 700(1985).
- (11) H.F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 786(1985).
- (12) H. F. Winters and J.W. Coburn, J. Vac. Sci. Technol. B, **3**, 1376(1985).
- (13) H.F. Winters and D. Haarer, Phys. Rev. B, **36**, 6613(1987).
- (14) H.F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. A, **6**, (1987).
- (15) H. F. Winters, J. Appl. Phys, **64**, 2805(1988).
- (16) H. F. Winters and D. Haarer, Phys. Rev. B, **37**, 10379(1988).
- (17) H. F. Winters, H. Cufal, C.T. Rettner and D.S. Bethune, Phys. Rev. B, **41**, 6240(1990).
- (18) L.J. Whitman, S.A. Joyce, J.A. Yarmoff, F.R.WcFeely and L.J. Terminello, Surf. Sci., **232**, 297(1990).
- (19) M. Chuang and J.W. Coburn, J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 1969(1990).
- (20) H.F. Winters and I.C. Plumb, J. Vac. Sci. Technol. B, **9**, 197(1991).
- (21) J.W. Coburn, J. Vac. Sci. Technol. A, **12**, 1417(1994).
- (22) H.F. Winters and F.A. Houle, J. Appl. Phys., **54**, 1218(1983).
- (23) F.A. Houle, J. Chem. Phys., **79**, 4237(1983).
- (24) F.A. Houle, J. Appl. Phys., **60**, 3018(1986).
- (25) F.A. Houle, J. Chem. Phys., **87**, 1866(1987).
- (26) F.A. Houle, Phys. Rev. B, **39**, 10120(1989).
- (27) F.A. Houle, J. Vac. Sci. Technol. B, **7**, 1149(1989).
- (28) F.X. Campos, G.C. Weaver, C.J. Waltman and S.R. Leone, J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 2217(1992).
- (29) G.C. Weaver and S.R. Leone, Surf. Sci. **328**, 197(1995).
- (30) K.P. Giapis and T.A. Moore, J. Vac. Sci. Technol. A, **13**, 959 (1995).
- (31) Y. Teraoka and I. Nishiyama, Appl. Phys. Lett. **63**, 3355(1993).
- (32) Y. Teraoka and I. Nishiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2240(1994).
- (33) D.P. Pullman, Y.L. Li, J.J. Yang and S.T. Ceyer, Am. Chem. Soc. **204**, 2331(1992).
- (34) T. Mizutani and S. Nishimatsu, J. Vac. Sci. Technol. A, **6** (1988), p1417
- (35) M.L. Yu and B.N. Eldridge, Phys. Rev. Lett. **58**, 1691(1987).
- (36) M.L. Yu and B.N. Eldridge, Phys. Rev. Lett. **58**, 1691(1987).
- (37) M.L. Yu and B.N. Eldridge, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 525(1987).
- (38) J.R. Engstrom, L.Q. Xia, M.J. Furjanic and D.A. Hansen, Surf. Sci. **264**, 197(1992).
- (39) J.R. Engstrom, D.A. Hansen, M.J. Furjanic and L.Q. Xia, J. Chem. Phys. **99**, 4051 1993).
- (40) A.W. Kleyn, J. Phys. : Condens. Matter. **4**, 8375(1992).
- (41) M.J. Cardillo, Surf. Sci. **299/300**, 277 (1994).
- (42) P.S. Weiss, A. Amirav, P.L. Trevor and M.J. Cardillo, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 889(1988).
- (43) Y. Saito, M. Hirabaru and A. Yoshida, J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 175(1992).
- (44) M.W. Geis, N.N. Efremow, S.W. pang and A.C. Anderson, J. Vac. Sci. Technol. B, **5**, 363(1987).
- (45) D. Eres, D. H. Lowndes and J.Z. Tischler, Appl. Phys. Lett. **55**, 1008(1989).

- (46) T. Ohmi, M. Morita, G. Tei, T. Kochi and M. Kosugi, J. Electrochem. Soc. **136**, 3455(1989).
- (47) B.L. Halpern, J.J. Schmitt, J.W. Golz, Y. Di and D.L. Johnson., Appl. Surf. Sci. **48/49**, 19(1991).
- (48) S.T. Ceyer, Nature, 249 **133**(1990).
- (49) D. Beckerle, A.D. Johnson and S.T. Ceyer, J. Chem. Phys. **93**, 4047(1990).
- (50) A. Szabo, P.D. Farrall and T. Engel, J. Appl. Phys. **75**, 3623 (1994).
- (51) Atomic and Molecular Beam Methods Vol.1 edited by G.Scoles, (Oxford University Press 1988).
- (52) P.W. Lorraine, B.D. Thoms, R.A. Machonkin and W. Ho, J. Chem. Phys., **96**(1992), p3285
- (53) B.D. Thoms, P.W. Lorraine and W. Ho, J. Chem. Phys., **97**(1992), p2759
- (54) F.M. Zimmermann and w. Ho, J. Chem. Phys., **100**(1994), p7700
- (55) K.A. Brown, D.Q. Hu and W. Ho, J. Chem. Phys., **104**(1996), p2385
- (56) F.M. Zimmermann and W. Ho, Surf. Sci. Rep., **22**(1995), p127
- (57) F.R. McFeely, J.F. Morar, N.D. Shinn G. Landgren and F.J. Himpsel, Phys. Rev. B, **30**(1984), p764
- (58) F.R. McFeely, J.F. Morar and F.J. Himpsel, Surf. Sci., **165**(1986), p277
- (59) H.F. Winters and D. Haarer, Phys. Rev. B, **36**(1987), p6613
- (60) J.A. Yarmoff and F.R. McFeely, Surf. Sci., **184**(1987), p389
- (61) J.A. Yarmoff and F.R. McFeely, Phys. Rev. B, **38**(1988), p2057
- (62) J.A. Yarmoff, A. Taleb-Ibrahimi, F.R. McFeely and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett., **60**(1988), p960
- (63) J.A. Yarmoff and S.A. Joyce, Phys. Rev. B, **40**(1989), p3143
- (64) C.G. van de Walle, F.R. Mcfeely and S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett., **61**(1989), p1867
- (65) C.L. Lo, D.K. Shuh, V. Chakarian, T.D. Durbin, P.R. Varekamp and J.A. Yarmoff, Phys. Rev. B, **47**(1993), p15648
- (66) C.L. Lo, P.R. Varekamp, D.K. Shuh, T.D. Durbin, V. Chakarian and J.A. Yarmoff, Surf. Sci., **192**(1993), p171
- (67) C.L. Lo, D.K. Shuh and J.A. Yarmoff, J. Vac. Sci. Technol. A, **11**(1993), p2054
- (68) J.W. Coburn, J. Vac. Sci. Technol. A, **12**(1994), p1417
- (69) H.F. Winters and F.A. Houle, J. Appl. Phys., **54**(1983), p1218
- (70) D.L. Flamm, C.L. Mogab and E.R. Sklaver, J. Appl. Phys., **50**(1979), p6211
- (71) D.L. Flamm, V.M. Donnelly and J.A. Mucha, J. Appl. Phys., **52**(1981), p3633
- (72) J.A. Mucha, V.M. Donnelly, D.L. Flamm and L.M. Ewbb, J. Chem. Soc., **85**(1981), p3529
- (73) V.M. Donnelly, D.L. Flam, C.W. Tu and D.E. Ibbotson, J. Electrochemi. Soc., **129**(1982), p2533
- (74) V.M. Donnelly, D.L. Flam and G. Collins, J. Vac. Sci. Technol., **21**(1982), p817
- (75) J.A. Mucha, D.L. Flamm and V.M. Donnelly, J. Appl. Phys., **53**(1982), p4553
- (76) D.E. Ibbotson, D.L. Flamm and V.M. Donnelly, J. Appl. Phys., **54**(1983), p5974
- (77) D.E. Ibbotson, D.L. Flamm, J.M. Mucha and V.M. Donnelly, Appl. Phys. Lett., **44**(1984), p1129
- (78) J.R. Engstrom, M.M. Nelson and T. Engel, Phys. Rev. B, **37**(1988), p6563
- (79) J.R. Engstrom, M.M. Nelson and T. Engel, Surf. Sci., **215**(1989), p437
- (80) J.R. Engstrom, M.M. Nelson and T. Engel, J. Vac. Sci. Technol. A, **7**(1989), p1837

第8章 低エネルギークラスターイオンによる表面反応

8.1. はじめに

前章までに、半導体表面での反応過程が入射する分子や原子の運動エネルギーによって大きく変化することを示した。特に7章ではシードビーム法を用いると、数 eV の運動エネルギーを持つ大強度の分子線を発生させることができ、表面反応を大きく変化させることができることを示した。このような超熱分子線によって起こされる表面反応は、入射する分子線の運動エネルギーが高いほど顕著になる。しかし、シードビーム法で数 eV 以上の運動エネルギーを持つ分子線を発生させることは困難である¹⁻¹²⁾。

また、表面にあまり高い運動エネルギーを持つ分子が入射すると反応を励起するだけでなく、表面に格子欠陥などを生成してしまうために、半導体プロセスとして利用する場合には問題となる。格子欠陥生成を引き起こす運動エネルギーは20 eV 程度であり、シードビーム法を使って発生させた分子線の運動エネルギーよりも1桁程度高い。運動エネルギーをうまく制御することにより格子欠陥を発生させることなく表面反応を起こすことが可能となる。そこで本章では、数 eV 程度の運動エネルギーを持つビームを得ることのできるクラスタービーム¹³⁻²⁵⁾を用いた結果について述べる。

クラスタービームとは、数百～数千の原子集団であるクラスターを形成しイオンビームとし、加速して固体表面に照射するものである。本手法は、従来の単原子・分子イオンビーム技術と異なる新しいイオンビームである。本章では、断熱膨張によりクラスターを形成するガスクラスターイオンビーム装置の開発とその基礎特性について、さらに、その表面プロセスの応用についても述べる。本手法においては運動エネルギー、すなわちイオンの加速電圧によって、応用分野がスパッタエッチング・薄膜形成と異なっており、それぞれの分野へのプロセス応用について詳しく述べる。

8.2. ガスクラスターイオンビーム技術

イオンビーム技術は実用技術として様々な分野で幅広く用いられている。イオンビームプロセスは、運動エネルギーやイオン種を自由に変えることができるので、新材料創製に適した極めてユニークな制御しやすいプロセスである。イオンビームを応用した半導体プロセスとして代表的なイオン注入技術²⁶⁾は、半導体 LSI の製造には不可欠な重要技術である。電子デバイスの高集積化に伴い MeV の高エネルギー領域でのイオン注入法や、数 keV 以下の極低エネルギーイオン注入法など新しい技術の開発が行われている。また、これまで述べてきたように微細加工の分野においてもプラズマエッチングにおいて異方性を実現するためにイオンビームを用いている。

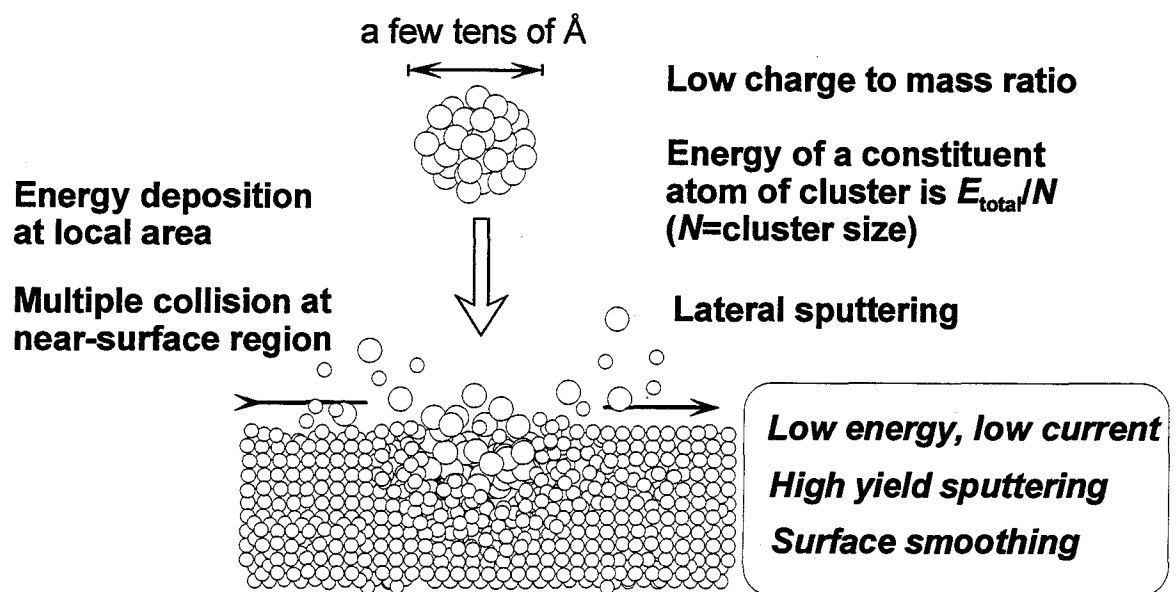


図 8-1 ガスクラスターイオンビームの特長とその応用

ナノスケールでの微細加工技術の実現のために求められているイオンビーム技術には、チャージアップによるデバイスの破壊、基板に対する損傷、および基板表面の汚染などの問題²⁷⁾の解決が不可欠である。

微細加工に用いられているプラズマエッチングにおいても、イオンビームの大電流、低エネルギー化が求められているが、表面改質や超 LSI の浅いイオン注入などの分野でも同様である。しかし、単原子・分子のイオンを使う従来のイオンビームでは、電荷によるクーロン反発力に起因する空間電荷効果のため、低エネルギーで大電流のイオンビームを得ることが困難であった。クラスターイオンの持つ優れた特徴の一つとして、このような低エネルギー・大電流イオンを得ることが容易であるということがあげられる。

ガスクラスターはガスをノズルの小孔から真空中に噴出させ、断熱膨張によって形成する^{1, 18, 19, 28-30)}。断熱膨張時の条件を整えると、アルゴン、酸素、窒素、その他のガスでも、500 ~ 3000 ぐらいの原子の集団（クラスター）が容易に発生できる。クラスターイオンビームは、これをイオン化してビーム状にしたもので、低エネルギー大電流ビームとして活用できる。クラスターに与えた全エネルギーは、クラスターを構成する原子に、それぞれ分配されるので、あたかも低エネルギーのイオンのように作用する。この特徴により、クラスターイオンビームは等価的に低エネルギービームである。

また、クラスターイオンの質量は原子状イオンに比べて数千倍もあり（正確には集合した原子の数に相当）、そのうち一個の原子だけがイオン化しているので、電荷の極端に少ないイオンともみなせる。逆にいえば一個のイオンで沢山の原子が輸送でき、等価的に大電流のイオンビームであり、プラズマエッチングにおいて大きな問題となっている電荷によるデバイスの破壊を回避できる可能性を持つ。また、クラスターイオンビームは低エネルギー・大電流特性だけでなく、次に述べるように単原子や分子では得られない多体衝突効果による非線形照射効果があらわれる。

クラスターイオンビーム照射では、一度に何千個の巨大原子集団が、数百個の固体原子上に衝突するので、従来法では得られない超高密度照射が可能になる。また、クラスター構成原子と基板原子の間の多体衝突効果が顕著であり、飛程、損傷、スパッター、反応などにきわめて特長ある作用があらわれる。図 8-1 にガスクラスターイオンビームの特長と照射特性、応用分野を示す。このような応用分野を切り開いていくためには、大強度のクラスタービーム装置が必要で、高密度のクラスタービームの発生、イオン化、クラスターサイズ選別など様々な研究が不可欠である。

クラスターイオンビームプロセスの特長は以下のようにまとめられる。

- (1) クラスターを構成する一原子あたりのエネルギーは、加速エネルギーをクラスターサイズで割った低エネルギーとなる。（例えば、加速電圧 20kV、サイズ 3000 の場合、一原子あたり 6.6eV である。）

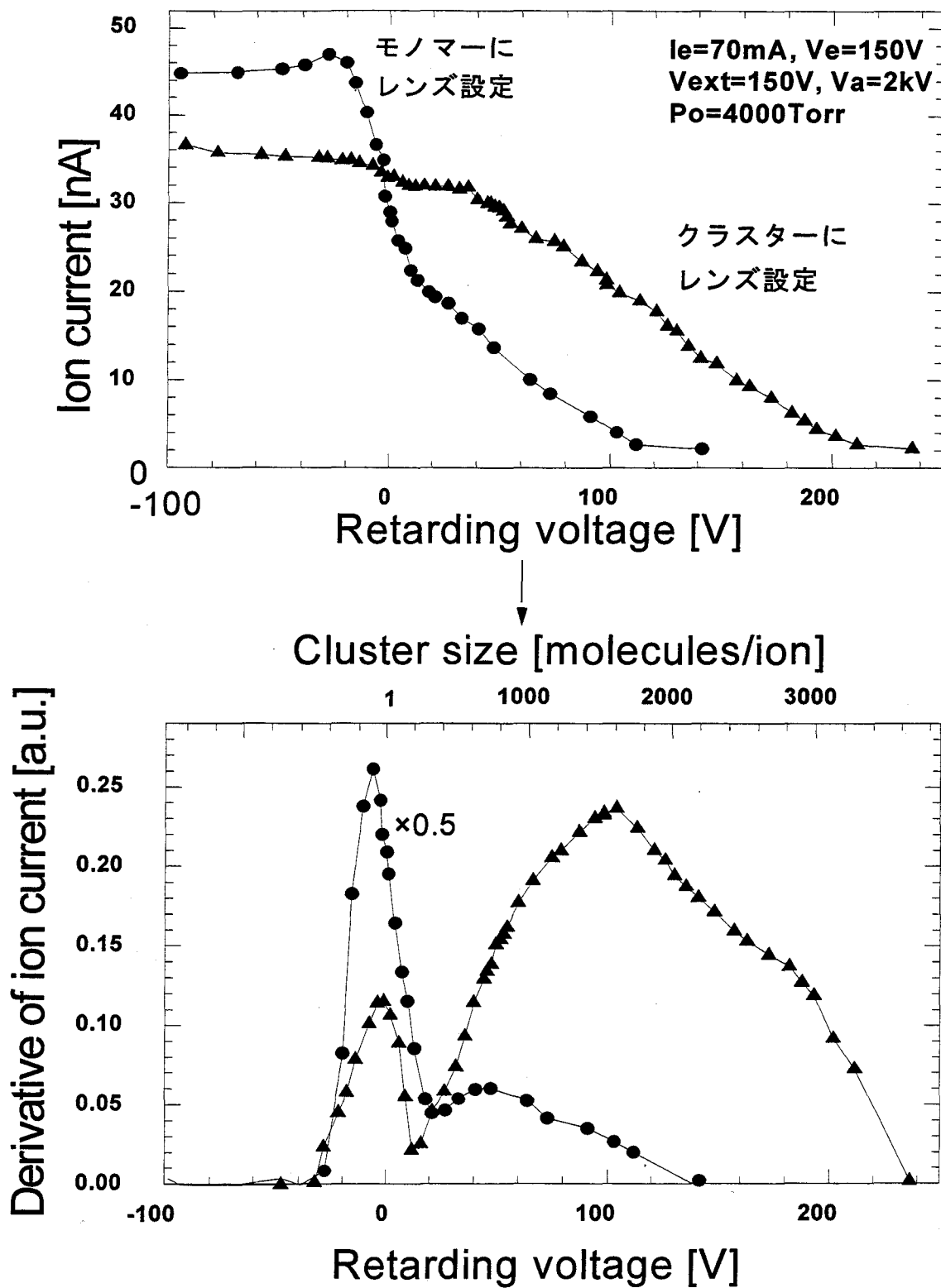


図 8-2 異なったレンズ条件におけるクラスタサイズ分布

(2) 質量電荷比が大きく、少電流でも多量の原子が輸送できる（数百～数千倍）。すなわち等価的に大電流輸送が可能で空間電荷効果の影響が少ない。また、少電流のため、絶縁物に照射した場合のチャージアップが少ない。

(3) クラスターイオンは基板表面の極く狭い領域に高いエネルギー密度で入射するので、基板原子との間に多体衝突効果が生じ、低損傷表面クリーニング、ラテラルスパッター、浅いイオン注入などの特長ある照射作用を示す。

このようなクラスターイオンビームの特徴を生かすためには、ビーム中に含まれるモノマーイオンの割合を小さくする必要がある。このため本研究で用いた装置ではモノマーイオンを除去するために次に示すような工夫を行った。

(1) 初期運動エネルギーの差異によるモノマーイオンとクラスターイオンの静電レンズの焦点距離の違いを利用する。静電レンズ系と小さなアパーチャを設け、レンズ電圧を変えることによりクラスターイオンのみを引き出す。

(2) 引き出し電圧を低くすることにより、空間電荷効果によりモノマーイオンを発散させ、大きい初期運動エネルギーを持つクラスターイオンのみを引き出す。

Ar クラスターの場合、一個のクラスターのエネルギーはサイズに 64.6 meV（熱エネルギー）を乗じた運動エネルギーを持つ。これを利用してクラスターのサイズ選別を行ない、クラスターのみを取り出している。

クラスターサイズにより初期運動エネルギーが異なることを利用し、クラスターサイズ測定に用いたのが減速電界法²⁰⁻²²⁾である。減速電界が小さい場合には小さなクラスターイオンおよび大きなサイズのクラスターイオンとも減速電界障壁を通過することができる。しかし減速電界が大きくなると、小さなクラスターイオンは運動エネルギーが小さいため障壁を通過することができない。減速電界法は、減速電界がエネルギーのハイパスフィルターとして働くので、減速電界スペクトルを微分することによりイオンのエネルギー分布、すなわちクラスターサイズ分布を求めることができる。

先に述べたように、クラスターイオンとモノマーイオンの焦点距離に違いがあることを利用し、小さなアパーチャとレンズ系を用いてモノマーイオンを除去することができる。図 8-2 にレンズ電圧を変化させた場合のクラスターサイズ分布を示す。モノマーイオンが通過するようにレンズ電圧を調整した場合と、クラスターイオンが通過するようにレンズ電圧を調整したときでは、クラスターサイズの分布に大きな違いがあり、クラスターイオンに合わせたときには、モノマーイオンが少なくなっていることが分かる。ただし、依然としてビーム中には約 10% のモノマーイオンが存在している。しかし、クラスターイオンはモノマーイオンよりも大きな初期運動エネルギーを持っているため、低い引き出し電圧でも空間電荷効果による発散が少ない。この効果を積極的に利用し、低い引き出し電圧を用いることによりモノマーイオンをビーム中から除去することが可能である。

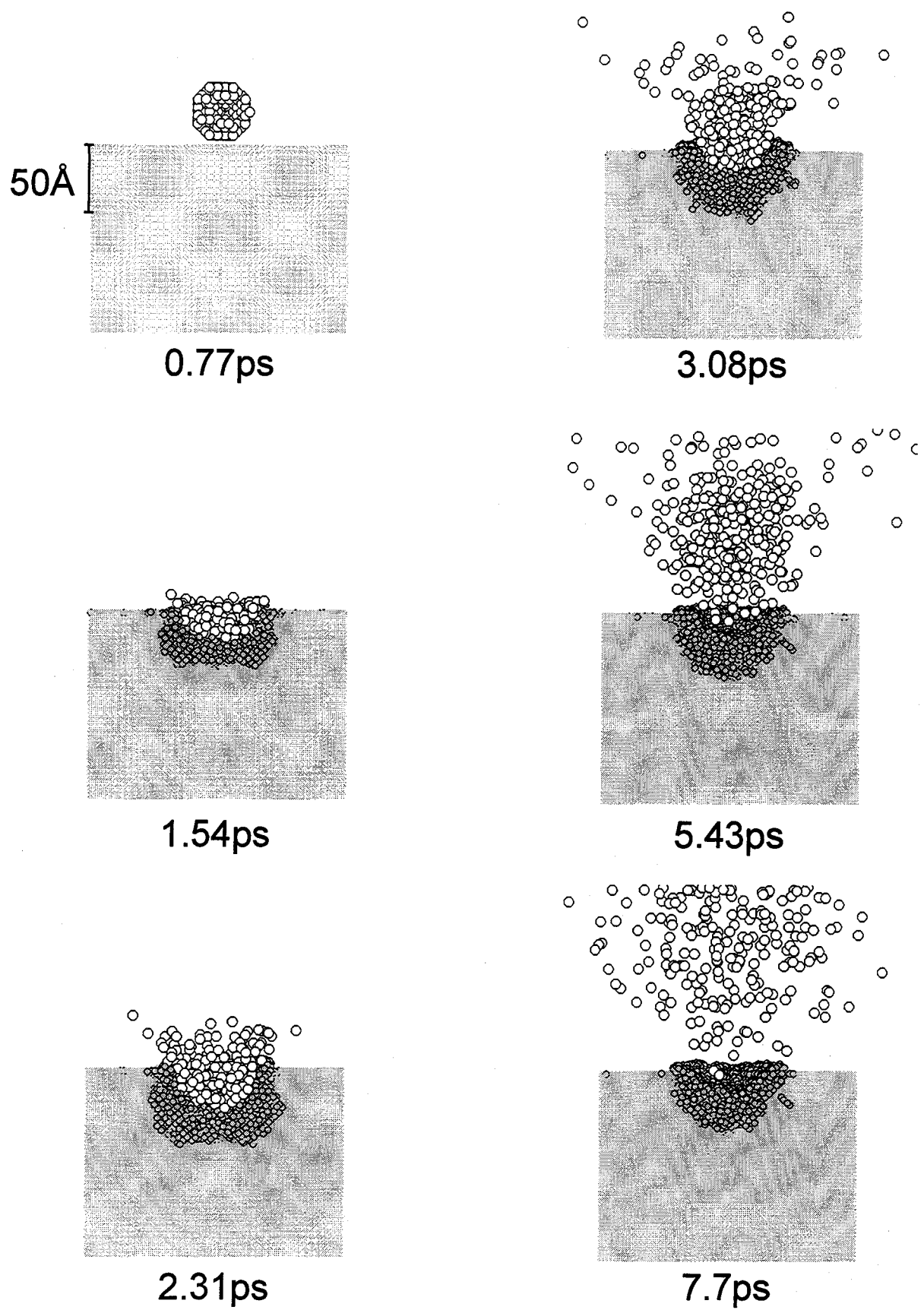


図 8-3 分子動力学法により計算したクラスター衝突したシリコン基板の様子

引き出し電圧 V_{ext} を変化させたときのクラスターサイズ分布を調べた。 $V_{ext}=500V$ の場合には、モノマーイオンや小さなクラスターイオンが多く引き出されている。それに対し、 $V_{ext}=12V$ の場合には、モノマーイオンはほとんど引き出されず、ビーム中には大きなサイズのクラスターイオンしか存在しないことが分かる。 $V_{ext}=12V$ のときの平均クラスターサイズは約 3000 であり、全電流に占めるモノマーイオンの割合は、数%程度である。このように、クラスターサイズによる焦点距離の違いを用いたレンズ系と低い引き出し電圧を組み合わせることにより、モノマーイオンがほとんど混入していないクラスターイオンビームを効率的に得ることができた。

8.3. 分子動力学法によるクラスターイオンの衝突シミュレーション

Ar クラスターイオンビームを Si (100) 基板に照射した際の衝突過程について分子動力学法 (MD 法) ³¹⁻⁴⁷⁾ を用いて検討した。分子動力学法は、実験では困難な高い時間・空間分解能を持っているため、クラスターの表面衝突ダイナミクスを調べるのに適している。特に、化学反応を全く伴わない希ガスクラスターの衝突は、分子動力学法を使うことにより詳細に検討可能である。用いたモデルは、ダイヤモンド構造を持った 32768 原子からなる Si (100) 基板と 688 個の原子から構成された Ar クラスターを用いている。Si (100) 基板は、三領域に分かれており、最表面は Ar クラスターと直接相互作用する MD 領域、その下には 4 原子層から成る緩衝領域、最下部の固定領域から成る。MD 領域に存在するシリコン原子の運動は、分子動力学法によって計算される。緩衝領域では、原子間ポテンシャルの他に摩擦力とランダム力が作用し、クラスターの衝突によって発生した熱の周辺部への拡散するようにした。

クラスターは fcc 構造から切り出した球形を有するとし、クラスターの温度の初期値は 0、速度の初期値は加速電圧によって与えられた運動エネルギーを一個当たりの原子に分配した場合に対応する値とした。衝突する基板としては室温に設定した Si (100) 表面を用いた。Si (100) 表面原子間の相互作用の計算には、(8-1) 式に示すような Stillinger-Wever の三体ポテンシャルを用いた ³¹⁻³⁴⁾。

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j < k} \phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \quad (8-1)$$

ここで Φ_2, Φ_3 はそれぞれ次式に示すような二体、三体ポテンシャルである。

$$\phi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = A(Br_{ij}^{-p} - r_{ij}^{-q}) \exp[(r_{ij} - a)^{-1}] \quad (8-2)$$

$$\phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (8-3)$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + (r_{ik} - a)^{-1}] \times (\cos \theta_{jik} + 1/3)^2 \quad (8-4)$$

表 1 にこのシミュレーションで使したパラメーターを示す。

表 1:

A	B	a	p	q	λ	γ
7.0496	0.60222	1.8	4	0	21.0	1.20

但し、エネルギーは $\epsilon=2.1673(\text{eV})$ で距離は $\sigma=2.0951 \text{ \AA}$ で規格化している。

1 原子当たり、10eV の運動エネルギーを持つ Ar_{688} クラスタを 32768 個の Si (100) 基板に衝突させた場合を図 8-3 に示す。基板原子の多体衝突効果によりクラスターイオンの進行方向に大きな非晶質領域が出来る。横方向のラテラルスパッター効果、スパッター粒子のエネルギー分布、局所的温上昇、圧力効果なども明らかになった。

8.4. 照射特性

イオンによって表面原子が剥ぎ取られるスパッタリングは、加速したイオンビームによる現象として広く用いられている。微細加工のエッチングにイオン照射が用いられているのは、スパッタ現象により表面層が除去されるためである。クラスターイオンビームによるエッチングの可能性を調べるために、スパッタリング現象を調べた。照射したイオン種は Ar クラスタ、Ar モノマー、 SF_6 クラスタイオンである。照射条件は、ガス供給圧力 4000Torr、加速エネルギー 5keV ~ 25keV、ドーズ量 $3 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 、イオン化電子エネルギー 150eV、基板温度 300K である。試料には Si (100)、Ti、Cu、Zr、Ag、W、Au を用いた。試料表面にはステンレス製のメッシュ (0.3mm ϕ , 1mm 間隔) を設け、照射部と非照射部のスパッタ深さを、接触段差計を用いて測定した。図 8-4 に 20keV に加速した Ar クラスタによる種々の材料のスパッタリングイールドを示す。また、あわせてモノマーイオンによるスパッタリングイールドも示した。比較のため、Kanaya の実験式から求めた Ar モノマーイオン、20keV のスパッタ率を同図上に示す。Ar モノマーイオンのスパッタ率と実験式から求めた値はほぼ一致しており、今回の実験方法が妥当であることが分かる。クラスターイオンを固体表面に低いエネルギーで照射すると、高効率でスパッタリングが起こり、スパッター率は、通常のモノマーイオンビームの数倍から数十倍にも達する。

この図からわかるように、モノマーイオンの場合に比べてクラスターのスパッタリングイールドは一桁以上高い。また、モノマーイオンと同様に原子番号依存性が見られており、Ti、Zr、W などスパッタリングイールドが低くなっている。図中に示したようにシリコンやタングステンに SF_6 クラスタを照射した場合のスパッタ率は著しく高く、クラスターイオンの場合にもケミカルスパッタが起こることを意味している。これについては本章の 8.6 節で詳細に述べる。

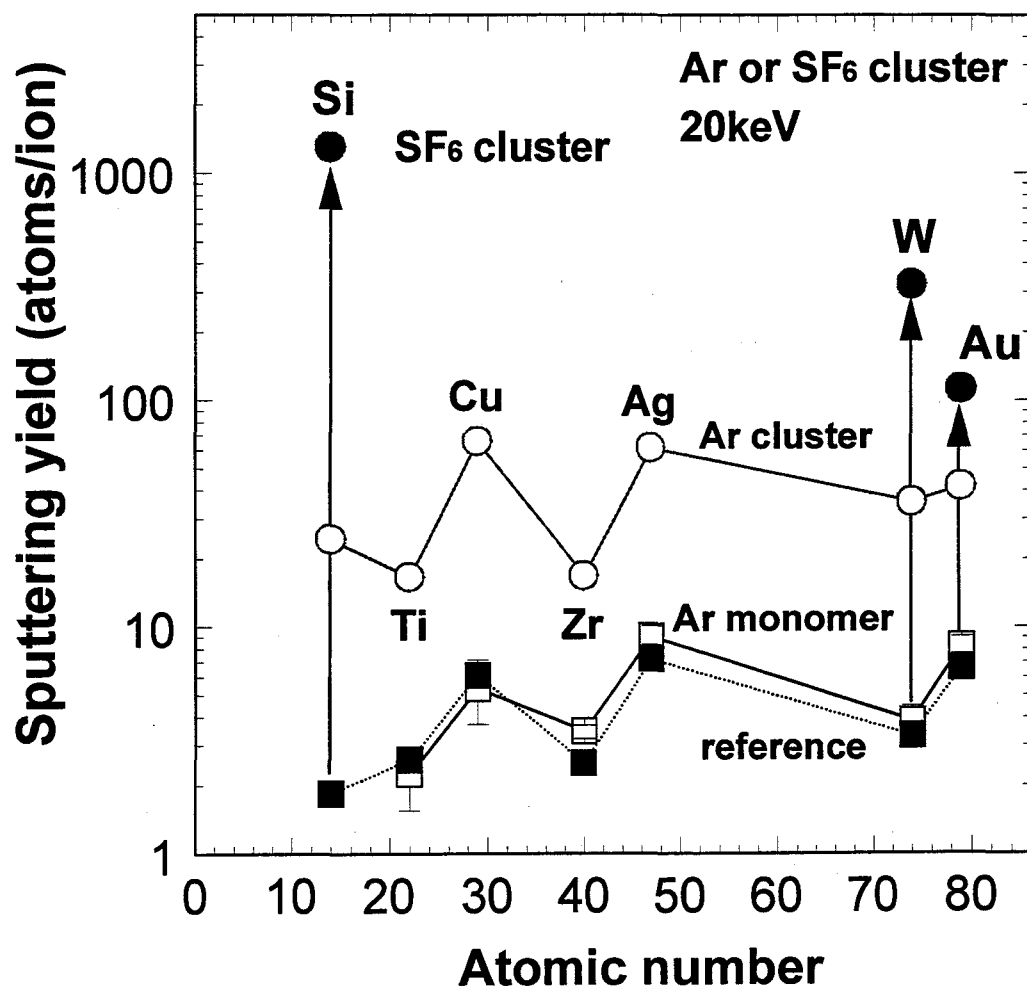


図 8-4 クラスターイオンによるスパッタリングイールド

8.5 反応性クラスタービーム

8.5.1. 反応性クラスターを使った半導体プロセス

前節では、主に希ガスである Ar のクラスターを用いてクラスターイオンの持つ特徴を明らかにしてきたが、クラスターの持つ物理的効果だけでなく化学的効果を積極的に利用し、プロセスに応じて最適なガスを選択できれば、さらに応用範囲が広がると考えられる。これまでに様々なガスのクラスター化が可能であることがわかっている。前節で少し述べたように SF₆ クラスターイオンビームの生成を行い、W、Si における反応性スパッタリング、Si/SiO₂ に対するエッチング効果について評価し、半導体プロセス技術への応用を検討した。

これまで述べたようにリアクティブイオンエッチング (RIE) 等のプラズマを用いた微細加工技術は、優れた量産性と微細加工性を持つ^{26, 48)} が、プラズマから入射するイオン、電子などの高エネルギー粒子により、表面の損傷が発生する²⁷⁾。さらに、プラズマ中に存在するラジカルのため、高アスペクト比や高密度のパターンでのエッチング速度の低下現象 (ローディング効果) やサイドエッチングが生じる⁴⁸⁾。また、プラズマプロセスでは、チャージアップによるノッチの発生やデバイスの破壊等が問題となっており、低損傷、低電流、高選択性、高異方性という特徴を兼ね備えた微細加工プロセスが求められている。クラスターイオンビームは、図 8-5 に示すようにプラズマエッチングの様々な問題を解決するのに多くの有利な点を持っており、微細加工の分野にも応用できるものと考えられる。

8.5.2. 反応性クラスターの生成

Ar や CO₂ 等のように、分子間力が大きくクラスターを生成しやすい原料の場合に対しては、室温でクラスターを生成することが可能であるが、SF₆ は室温でクラスターを生成できず、気体の冷却が必要となる。今回、キャリアガスに He を用いてクラスター生成時の凝縮熱を逃がし、SF₆ クラスタービームを生成した。図 8-6 に SF₆ に He を混合した際の中性ビーム強度変化を示す。この図からわかるように He を 95% 程度混合したときに中性ビーム強度が最大となる。

8.5.3. 反応性スパッタリング

図 8-10 に示したように Ar クラスターイオンの場合、スパッタ率は Ar モノマーイオンの場合の数十倍であるが、各原子の昇華エネルギーの大小に起因する周期的なスパッタ率の変化が観測される。それに対し、SF₆ クラスターを Si や W に照射した場合、スパッタ率の急激な増大が観測される。これは、Si 表面では SiF_x、W は WF₆ といった揮発性反応物が生成することにより、物理的スパッタリングと反応性スパッタリングが生じているからである。このときの W のスパッタ率は 300 程度、Si のスパッタ率は 1300 程度であり、平均クラスターサイズが 2000 程度であることを考えると非常に大きな反応確率を示している。Si と SF₆ が反応するためには、SF₆ 分子の解離が

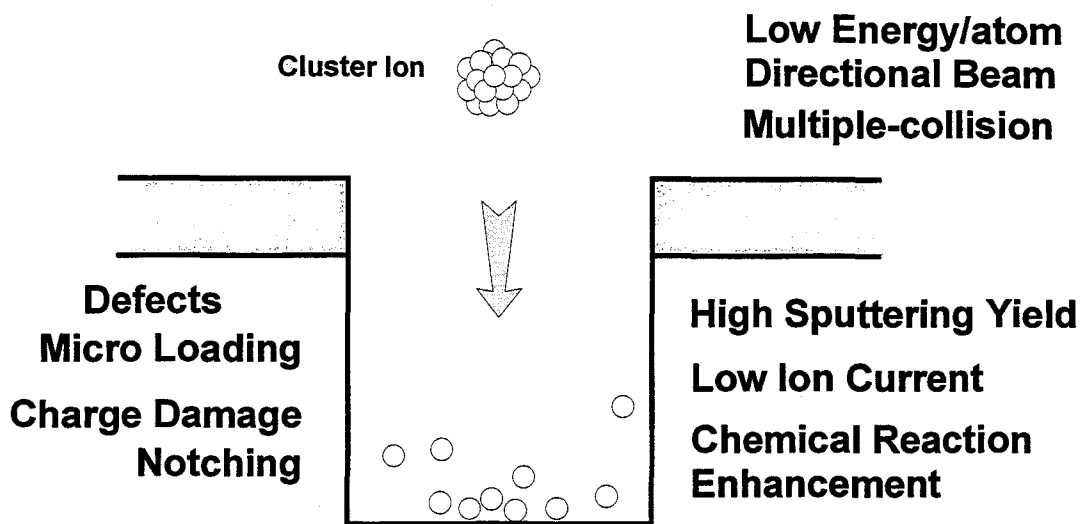


図 8 - 5 反応性クラスターイオンビームエッチング法の特徴

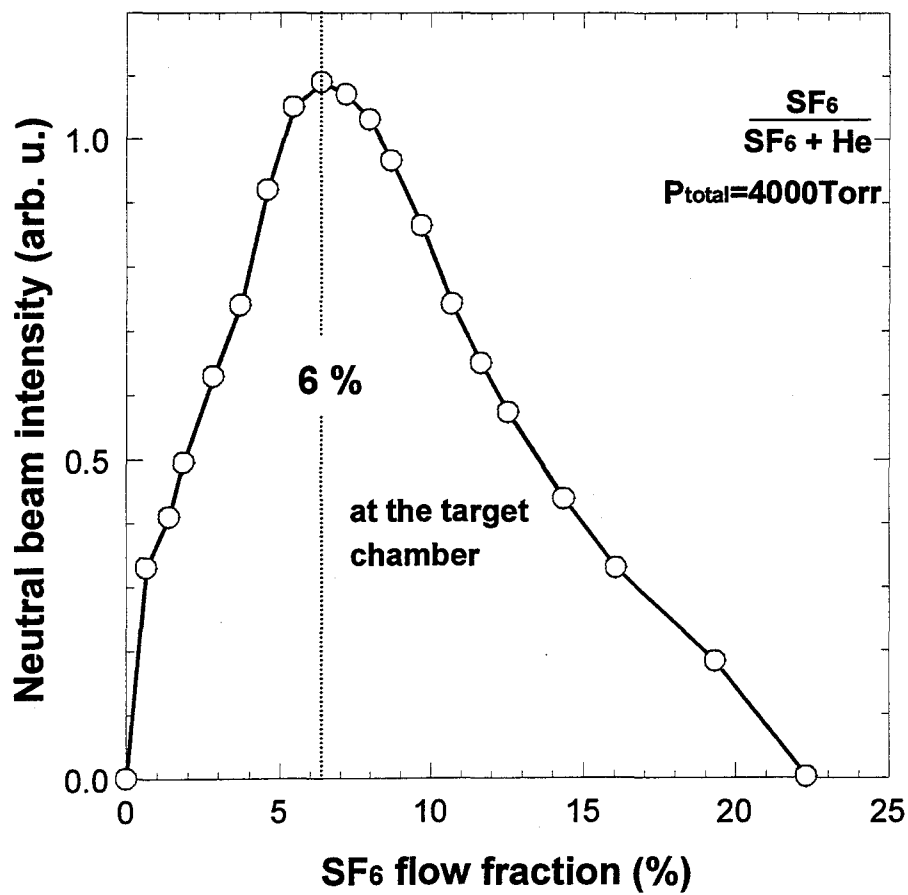


図 8 - 6 SF₆クラスタービーム強度のHe混合比依存性

必要であり、 SF_6 クラスターの崩壊とともに、 SF_6 分子の解離が起こると考えられる。7章で述べたように加速した塩素分子の場合にも同様に、運動エネルギーが分子の解離に使われていた。 SF_6 クラスターの場合には、発生するハロゲン原子が塩素より活性なフッ素であるので、反応確率が高くなったと考えられる。

Ar クラスターイオンのような不活性ガスの場合、ターゲット表面に反応生成物は生じず、エッチング速度は一定値を示す。しかし、プラズマエッチングの場合、表面に生じた不揮発性物質等の影響により、ドーズ量増加に伴うエッチング速度の低下やエッチング開始の時間的遅れ (RIE Lag) が報告され、問題となっている。

図8-7に SF_6 クラスターイオンを、Si と SiO_2 に加速エネルギー20keV で照射し、エッチング深さとドーズ量の関係を調べた結果について示す。図8-7から、エッチング深さに顕著なドーズ量依存性はなく、直線的な変化を示すことが分かる。このことから SF_6 クラスターイオンによるエッチングにおいては RIE Lag などの問題がないことが明らかになった。また、直線の傾きから求めた Si のスパッタ率は1300、 SiO_2 のスパッタ率は70であり、Si/ SiO_2 の20keV における選択比は7:1である。この選択比は物理スパッタの選択比より高く、 SF_6 クラスターによる化学反応が起こっていることを示している。

RIE等のプラズマやイオンビームを用いたプロセスでは、高エネルギー粒子による表面損傷が問題となる。表面損傷の目安として、変位エネルギー (Si 結晶の場合12.9eV) が用いられるが、今回用いた SF_6 クラスターイオンビームでは、平均クラスターサイズ2000、加速エネルギー20keV の場合、一分子あたりの持つエネルギーが10eV と、変位エネルギー以下の値であり、低損傷かつ高選択性のエッチングを行うことが可能となる。

Ar クラスターイオンの場合、スパッタ深さはエネルギーに比例し、スパッタの閾値は6~7keV 付近である。これに対し、 SF_6 クラスターイオンの場合、スパッタ深さはエネルギーに対して指数関数的に急激に増加し、加速エネルギー25keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ で、Si は2.2 μm エッチングされた。

Ar クラスターイオンにおける物理的スパッタ閾値より低い5keV でも、Si は SF_6 クラスターイオンによって200~300Å 程度スパッタされている。5keV の場合、一分子あたりのエネルギーが2.5eV と、通常の活性化エネルギー (数 eV) と変位エネルギーの中間のエネルギーであり、この領域では、物理的スパッタリングよりも、化学反応によるエッチングが支配的であると考えられる。一分子の持つ運動エネルギーは、塩素分子などで見られた増促反応の閾値に近く、熱エネルギーを超えた運動エネルギーが表面反応の促進に有効であることが示された。

図8-8に Si/ SiO_2 の選択比の加速エネルギー依存性を示す。Si と SiO_2 の選択比は、加速エネルギー10keV のとき33であり、エネルギーが小さいほど大きな選択比になることが分かる。さらに加速エネルギー5keV の場合、Si は200~300Å 程度エッチングされたのに対し、 SiO_2 はほとんどエッチングされず、選択比が極度に大きな値となった。加速エネルギーが大きいほど物理的スパッタリングの効果が大きくなり、 SF_6 とは反応しにくい SiO_2 に対しても物理的スパッタリングが生じるため、選択比が

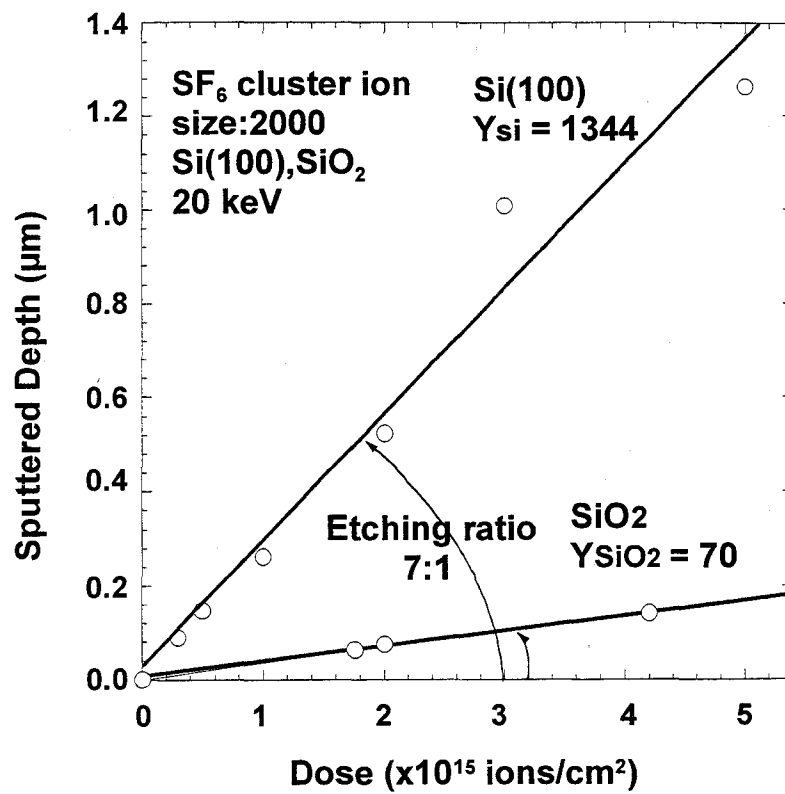


図 8-7 SF₆クラスターイオンによるエッチング深さとドーズ量の関係

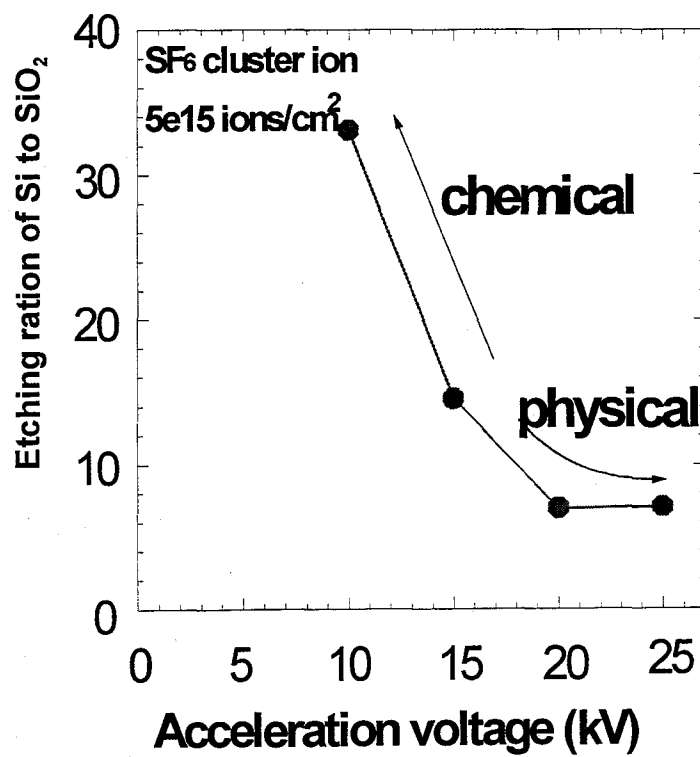


図 8-8 Si/SiO₂の選択比の加速エネルギー依存性

小さくなる。通常の SF_6 を用いたプラズマエッチングでは、Si と SiO_2 の選択比は 10 ～ 50 程度であり、加速エネルギーを低くし、大きなサイズのクラスターを用いることにより、高選択性のエッチングが実現できると考えられる。

SF_6 クラスターイオンによる異方性エッチングの評価のために、Si 基板にトレンチの形成を行った。エッチング形状の評価には、ホール径 $0.5\mu\text{m}$ の SiO_2 マスク（膜厚 7000\AA ）を持つ SiO_2/Si 試料に SF_6 クラスターイオンを加速エネルギー 20keV 、ドーズ量 $1\times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ で照射した後、断面 SEM、AFM による観察を行った。

図 8-9 にホール径 $0.5\mu\text{m}$ の SiO_2 マスク（膜厚 7000\AA ）を持つ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ に対して、 SF_6 クラスターイオンを、加速エネルギー 20keV 、ドーズ量 $1\times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ 、基板温度 300K で照射した後の断面 SEM 像を示す。図 8-17 から、マスク下のエッチングは生じておらず、室温で異方性エッチングが行われていることが分かる。また、側壁にテーパーが見られるが、これは SiO_2 マスクがエッチングされ、マスク径が広がったためと考えられる。底面に見られるマイクロトレンチは、側壁と衝突して反跳したイオンが底面の両端に集中したためである。このことはクラスターが衝突時に分子の解離を起こすことを示している。F 系のプラズマを用いたプロセスでは、フッ素ラジカルが入射するため、異方性エッチングが困難となり、基板温度を -130°C 程度の低温にし、側壁での反応を抑制しなければならない⁵⁰⁾。 SF_6 クラスターイオンビームプロセスでは、イオンのみが入射するため、基板の冷却を行うことなく、室温での異方性エッチングが可能である。

8.5.4. 反応生成物

SF_6 クラスターイオンをシリコンに照射したときに起こる反応性スパッタリング現象を調べるために、反応生成物を質量分析器で測定した。図にその結果を示す。シャッターを開け、 SF_6 クラスターイオンが表面に衝突した時にのみ、 SiF_3^+ が検出されている。 SiF_3^+ は SiF_4 分子のフラグメントであるので、表面から飛びだした反応生成物は SiF_4 であると考えられる。

分子動力学法を使ってフッ素クラスターが衝突したときの様子を調べた。シリコンやフッ素の原子間ポテンシャルは、先に述べた Stlinger-Wever の三体ポテンシャルを用いた³¹⁻³⁴⁾。

フッ素分子 30 個からなるクラスターイオンが清浄な表面に衝突したときの様子を図に示す。衝突させたときの運動エネルギーはフッ素原子あたり 10eV/atom であり、イオンのトータルエネルギーは 1.2keV である。この図でからわかるように、表面から飛び出したシリコンは、主にフッ化物である。フッ素が吸着したシリコン表面に同様のシミュレーションを行ったところ、フッ化した表面にフッ素クラスターが衝突した時に生じる反応生成物は、主に SiF_2 , SiF_3 と高次のフッ化物であった。この結果は SF_6 クラスターイオンを用いた実験結果と一致しており、クラスター衝突により反応が表面反応が励起されることが明らかになった。

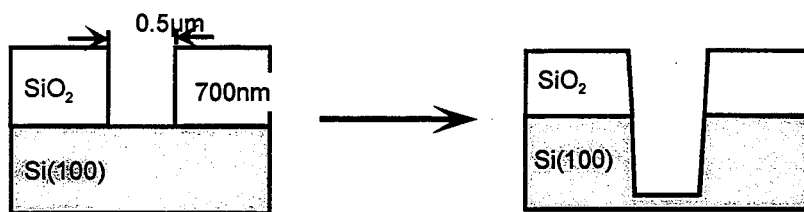
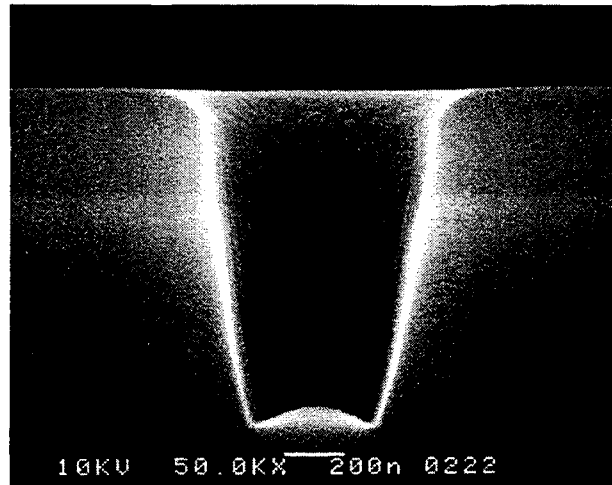


図 8-17 ホール径0.5 μm の SiO_2 マスクを持つ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ に SF_6 クラスターイオンを照射した後の断面SEM像

$(\text{F}_2)_{30}$ 10eV/atom \rightarrow Si(100)

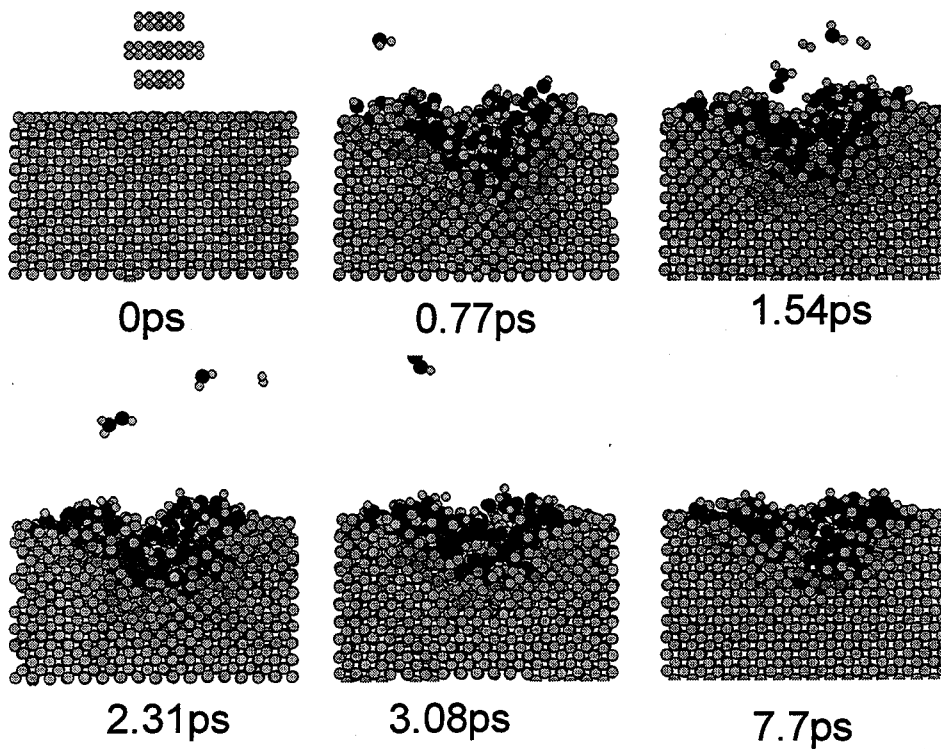


図 8-10 $(\text{F}_2)_{30}$ クラスターイオンをシリコン表面に衝突させたときの様子

8.6. まとめ

等価的に低エネルギービームあるガスクラスターイオンビーム装置を開発し、クラスター構成原子一個当たりのエネルギーが数 eV から数十 eV の範囲のクラスターを半導体、金属、絶縁物表面に照射し、クラスターイオン照射の基本特性を検討した。このような低い運動エネルギーを持つイオンビームを単原子分子イオンで得ることは、空間電荷効果のために困難であったがクラスターイオンを用いることで実現した。また、クラスターの表面衝突においては多数の分子の衝突が同時に起こる多体衝突効果による新しい現象も期待できる。

クラスターサイズが数千の希ガスクラスターイオンを数十 keV の加速エネルギーで表面に照射することにより表面がスパッタリングされると同時に平坦化されるという効果も見いだされた。この現象は、クラスターイオン特有のものでありモノマーイオンでは見られない。希ガスクラスターイオンを使い物理的なスパッタリングの効果を調べ、同じ運動エネルギーを持つモノマーイオンに比べて数十倍の高いスパッタリングイールドを持つことを明らかにした。また、SF₆ クラスターイオンを使うことにより更に数十倍高いイールドを得ることができた。このことは、クラスターを構成している分子が表面で解離して活性化して化学的なスパッタリングが進行するためと考えられる。

クラスターのエネルギーを更に低くすると、表面でのスパッタリングが起こらなくなる。このときに O₂ クラスターを使うことによりシリコンの酸化膜を形成することができた。酸素分子によってできる膜厚は通常室温では 2 nm 以下であるが運動エネルギーを O₂ クラスターに付与することにより 7 nm 程度の酸化膜を成長させることができた。このとき酸化膜厚は、照射量が高くなると飽和する傾向を示した。また、イオンの加速エネルギーに依存して酸化膜厚が変化することも見いだされた。

8 章の参考文献

- (1) Atomic and Molecular Beam Methods Vol.1 edited by G.Scoles, (Oxford University Press 1988).
- (2) Y. Teraoka and I. Nishiyama, Appl. Phys. Lett. **63**, 3355(1993).
- (3) Y. Teraoka and I. Nishiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2240(1994).
- (4) M.L. Yu and B.N. Eldridge, Phys. Rev. Lett. **58**, 1691(1987).
- (5) M.L. Yu and B.N. Eldridge, Phys. Rev. Lett. **58**, 1691(1987).
- (6) M.L. Yu and B.N. Eldridge, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 525(1987).
- (7) J.R. Engstrom, L.Q. Xia, M.J. Furjanic and D.A. Hansen, Surf. Sci. **264**, 197(1992).
- (8) J.R. Engstrom, D.A. Hansen, M.J. Furjanic and L.Q. Xia, J. Chem. Phys. **99**, 4051 (1993).
- (9) A.W. Kleyn, J. Phys. : Condens. Matter. **4**, 8375(1992).
- (10) M.J. Cardillo, Surf. Sci. **299/300**, 277 (1994).
- (11) P.S. Weiss, A. Amirav, P.L. Trevor and M.J. Cardillo, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 889(1988).
- (12) I. Yamada, G.H. Takaoka, M.I. Current, Y. Yamashita and M. Ishii, Nucl. Instr. and Meth., **B74**(1993) 341.
- (13) I. Yamada, W.L. Brown, J.A. Northby and M. Sosnowski, Nucl. Instr. and Meth., **B79** (1993) 223.
- (14) G.H. Takaoka, G. Sugahara, R.E. Hummel, J.A. Northby, M. Sosnowski and I. Yamada, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **316** (1994) 1005.
- (15) Z. Insepov and I. Yamada, Nucl. Instr. and Meth., **B99**(1995) 248
- (16) R. Beuhler and L. Friedman, Chem. Rev. **86**(1986) 521
- (17) J. Gspann, Laser and Ion Beam Modification of Materials: edited by I. Yamada (Elsevier, 1994) 107
- (18) O.F. Hagena, Rev. Sci. Instrum. **63**(1992) 2374
- (19) O.F. Hagena and W. Obert, J. Chem. Phys., **56** (1972) 1793.
- (20) T. Jiang, and J.A. Northby, Proc. 1st Meeting on IESJ'92 Tokyo(1992) 235
- (21) J.A. Northby, T. Jiang, G.H. Takaoka, I. Yamada, W.L. Brown and M. Sosnowski, Nucl. Instr. and Meth., **B74**(1993) 336.
- (22) I.A. Harris, R.S. Kidmwell, and J.A. Northby, Phys. Rev. Lett., **56**(1984) 2390
- (23) O. Echt, O. Kandler, T. Leisner, W. Miehle and E. Recknagel, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **86**(1990) 2411.
- (24) W. Miehle, O. Kandler, T. Leisner, O. Echt, J. Chem. Phys., **91**(1989) 5940
- (25) C. Yeretian, K. Hansen, R.D. Deck and R. Whetten, J. Chem. Phys. **98**(1993), 7480
- (26) VLSI Technology edited by S.M. Sze (McGraw-Hill, 1993).
- (27) K.F. Schuegraf and C.M. Hu, Proc. 1994 IEEE Int. Reliability Physics Symp, San Jose, CA, 1994 p.126
- (28) F.F. Abraham, Homogeneous Nucleation Theory (Academic Press, New York, 1974)
- (29) H.W. Liepmann, Roshko, A. Elements of Gas Dynamics (John Wiley, London, 1960) Chap. 1.
- (30) 梶本興亜 クラスターの化学 培風館 4 章
- (31) F.H. Stillinger and T.A. Weber, Phys. Rev., **B31**(1985) 5262
- (32) F.H. Stillinger and T.A. Weber, J. Chem. Phys., **88**(1988) 5123
- (33) F.H. Stillinger and T.A. Weber, Phys. Rev. Lett., **62**(1989) 2144
- (34) T.A. Weber and F.H. Stillinger, **92**(1990) 6239
- (35) H. Hsieh, R.S. Averback, H. Sellers, C.P. Flynn, Phys. Rev. B, **45**(1992) 4417.
- (36) Z. Insepov, M. Sosnowski and I. Yamada, Advanced Materials 93 IV/Laser and Ion Beam Modification of Materials, ed. I. Yamada et al., Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. Vol.17 (Elsevier 1994) 1110.
- (37) B.J. Garrison, and W.A. Goddard III, Phys. Rev. B, **36**(1987) 9805
- (38) B.J. Garrison, N. Winograd, D.M. Deaven, C.T. Reimann, D.Y. Lo, T.A. Tombrello, D.E. Harrison, Jr. and M.H. Shapiro, Phys. Rev. B, **37**(1988) 7197
- (39) B.J. Garrison, M.T. Miller and D.W. Brenner, Chem. Phys. Lett., **146**(1988) 553
- (40) R. Smith D.E. Harrison, Jr and B.J. Garrison, Phys. Rev. B, **40**(1989) 93
- (41) T.A. Schoolcraft and B.J. Garrison, J. Vac. Sci. Technol. A, **8**(1990) 3496

- (42) T.A. Schoolcraft and B.J. Garrion, J. Am. Chem. Soc., **113**(1991) 8221
- (43) D. Srivastava and B.J. Garrion, Phys. Rev. B, **47**(1993) 4464
- (44) M.E. Barone and D.B. Graves, J. Appl. Phys., **77**(1995) 1263
- (45) V. Barone, Surf. Sci., **189/190**(1987) 106
- (46) I. Stich, A. De Vita, M.C. Payne, M.J. Gillan and L.J. Clarke, Chem. Phys. Lett., **212**(1993) 617
- (47) A. De Vita, I. Stich, M.J. Gillan, M.C. Payne and L.J. Clarke, Phys. Rev. Lett., **71**(1993) 1276
- (48) Glow Discharge Processes, H. Chapman, (John Wiley & Sons, New York, 1980)
- (49) M. Yoneda, T. Maruyama and N. Fujiwara, J. Vac. Sci. Technol., B **12**(1994) 3363.
- (50) K. Tsujimoto et al.: Proceedings of Symposium on Dry Process, October 24-25, 1988, Tokyo, 42

第9章 結論

本研究では、様々な表面反応の評価技術を駆使して半導体表面でのガス分子の反応を研究するとともに、運動エネルギーを付与することにより新しい表面反応を探索することを目的としている。分子軌道に方向性を持つ共有結合からなる半導体表面での反応を調べるということは、これまでに良く調べられている金属とどのように異なるかという学問的な興味だけでなく、LSIプロセスで広く利用されており実用的にも重要な反応系である。LSIプロセスで広く用いられているハロゲン分子や酸素分子などの反応過程について検討を行うことにより、反応生成物や活性化エネルギーなどを明らかにした。また、数 eV 程度に加速した原子・分子線を使い、運動エネルギーが表面反応を促進する効果を有することを明らかにした。さらに、ガスクラスタイオンビームを用いて等価的に十数 eV の運動エネルギーを付与することにより起こる新しい反応を見いだした。この結果、以下にまとめるような結論を得ることができた。

まず第4章では、軟 X 光電子分光法や分子線散乱法を用いてシリコン表面での初期酸化膜の成長とその分解・脱離過程を明らかにした。酸素分子の散乱スペクトルから、酸素分子が表面に近づくとシリコン表面で必ず物理吸着状態にトラップされることが明らかになった。このような物理吸着状態は、低温の吸着実験でも見いだされている。表面に入射した酸素分子が物理吸着し比較的長い時間表面に留まることができるために、酸素分子の初期吸着確率が高いと考えられる。酸素の初期吸着段階でシリコンの清浄表面にあるダングリングボンドによる表面準位が消滅していく様子が軟 X 光電子分光法を用いて観測された。MOS デバイスで広く用いられている酸化膜とシリコンとの間に界面準位が少ないことは、酸素吸着の初期段階に界面準位を形成するダングリングボンドが消滅することにも起因していると考えられる。また、シリコン原子から酸素原子への電荷移動は室温で形成した酸化膜では少なく、化学量論比からはずれ熱的に不安定である。500度以上の加熱によりこの酸化膜が構造変化を起こし、熱酸化膜に変化していく。極薄の酸化膜は、更に700度以上の高温で熱分解し表面から脱離していく。この脱離過程を分子線散乱法で調べ、この反応が比較的安定な中間状態を持つ直列反応であることが明らかになった。また、この直列反応の二つの異なった反応定数・活性化エネルギーを調べ、基板方位に依らず一定であることを見いだした。表面に形成された酸化膜の脱離速度を決めるのは中間状態から SiO として脱離していく過程が律速していることを明らかにした。

5章では、シリコンのエピタキシー成長やエッチング等で用いられている塩素分子のシリコン表面上での反応過程を調べ、吸着状態や反応過程が1つではなく様々な過程を持つ複雑な反応系であることを明らかにした。塩素分子の吸着状態は、 $\text{Si}(100)2\times1$ 表面の場合には SiCl のみであるが、 $\text{Si}(111)7\times7$ 表面の場合には SiCl 以外に SiCl_2 や SiCl_3 のような高次の塩化物も表面で形成されることが TDS の測定結果から明らかになった。 $\text{Si}(111)7\times7$ 表面上に存在するアドアトムは、

表面から飛び出した孤立したシリコン原子として存在するために、塩素の吸着状態は SiCl だけでなく SiCl_2 や SiCl_3 のような高次の塩化物を表面で形成することができる。このような高次の塩化物は、600度以下の低温で容易に脱離していく特異な反応を起こすことが明らかになった。また、この2つの表面の主な吸着状態である SiCl は、600度以上の高温にならないと表面から脱離することはできない。

SiCl として表面に吸着している塩素の脱離過程が2つ存在することを初めて明らかにした。1つは600度以上で表面で吸着している SiCl 同士が再結合し、 SiCl_2 として表面から脱離していく過程であり、反応次数は2次である。もう1つは、吸着している SiCl がそのまま表面から脱離する過程であり、その反応次数は1次である。分子線散乱法の実験結果の解析から、反応過程の活性化エネルギーを求めたところ、この2つの反応過程は異なった活性化エネルギーを持つことが明らかになった。また、この2つの反応過程は、全く同じ反応前駆体を持つもので競合過程であり、表面の温度が900度を越えると SiCl として脱離していく過程が顕著になってくると見いだした。

実際の半導体プロセスで多く使われている水素雰囲気での塩素の反応の様子を調べるために、塩素と水素の共吸着している系で塩素の表面反応がどのようになるかを調べた。その結果、塩素と水素の相互作用が弱く単独に吸着しているときとほぼ同じ脱離機構を有していることが明らかになった。しかし、少量ではあるが解離吸着した HCl が表面で再結合して HCl として脱離してくる反応過程も見られ、水素が吸着していることによる新たな反応も見られた。

6章では、プラズマエッチングで大きな問題となっている塩素原子（ラジカル）の表面反応を調べた。塩素原子の発生には熱解離法を使い、希ガスと混合して噴出させることにより大強度の安定した塩素原子線を発生させることに成功した。塩素原子の吸着過程を明らかにするために、塩素原子線をシリコン表面に入射しその TOF スペクトルを調べた。この結果、塩素原子は、表面に全く物理吸着しないことが初めて明らかになった。表面でシリコン基板と反応した塩素原子は塩化物を形成する。主な吸着状態は、塩素分子の吸着の場合と同じ SiCl であるが、少量の SiCl_2 や SiCl_3 のような高次の塩化物が表面に観測された。

低温で脱離できる高次の塩化物が表面に形成されるために、低温で塩素原子によるエッチング反応が進行する。塩素原子による反応生成物としては、 SiCl_2 として脱離していくものと SiCl_4 として脱離していくものの2種類あり、基板温度に対して異なった依存性を持っていた。これは、基板温度が高くなると SiCl_2 として脱離してしまうため、 SiCl_4 として脱離するための反応前駆体である SiCl_2 や SiCl_3 のような高次の塩化物の濃度が表面で減少し、 SiCl_4 として脱離するものが減少するためと考えられる。

このような塩素原子に見られる高次の塩化物の脱離反応は、表面に入射する塩素原子が物理吸着することなくシリコン原子と直接反応するために、基板のシリコン原子の状態に非常に依存している。すなわち、塩素原子の反応確率がシリコン表面の塩素被覆率に依存しており、塩素被覆率が1/4層以下の時には全く反応が進行しないとい

うことが初めて見いだされた。これは、塩素の被覆率が低いときには塩素原子は SiCl を表面で作るという反応が優先的に起こるためであると考えられる。塩素被覆率が高くなると急激に反応確率は上昇し、そののち緩やかに減少していく。また、このときの反応確率の活性化エネルギーは約 0.4 eV と分子の場合に比べて1桁程度低くなっていることがわかった。

7章では、高い運動エネルギーを持つ分子や原子をシードビーム法によって作り出し表面に衝突させた場合に起こる反応を調べた。運動エネルギーの揃った大強度の分子線を作り出すために、 He 混合比を最適化して加熱ノズルから噴出させ、最大 3 eV の運動エネルギーを持つ塩素分子線を得ることができた。入射塩素分子線の運動エネルギーが 2 eV を越えると塩素分子の反応が促進され、エッチング反応が進行することがわかった。塩素原子の場合は加速しない原子線でもシリコンとの反応は進行するが、塩素原子に運動エネルギーを与えると同様に増速反応が見られた。このことは塩素分子の持つ運動エネルギーが塩素分子の解離のために用いられていることを示唆している。また、数 eV の運動エネルギーを持つ超熱塩素分子線と塩素原子線による反応の活性化エネルギーは、 0.4 eV となることもわかった。

運動エネルギー付与の効果を更に調べるために希ガスを加速して表面に衝突させた。高い運動エネルギーを持つ Xe 分子線を数 ML の厚いフッ下層を形成した表面に衝突させて、表面から脱離する分子を調べた。このフッ化層は XeF_2 をシリコン表面に吸着させて形成した。表面から脱離する分子種は SiF_4 であり、 Xe 照射時間とともに脱離強度が減少してくる。このときに減少した吸着種は $\text{SiF}_x (x>2)$ であり、高次のフッ化物が優先的に表面から脱離していることが TDS の測定からわかった。また、この衝突誘起の表面反応が進行するためには、入射する Xe 分子に 5 eV 以上の運動エネルギーを付与することが必要であることも明らかになった。

8章では、更に高い運動エネルギーを付与するためにガスクラスターイオンビームを用いた。空間電荷効果のために分子・原子イオンでは低エネルギーのビームを得ることは困難であったが、クラスターイオンを用いることで低い運動エネルギーを持つビーム実現した。クラスターサイズが数千の希ガスクラスターイオンを数十 keV の加速エネルギーで半導体、金属、絶縁物表面に照射すると、スパッタリングされると同時に表面が平坦化されるという現象が見いだされた。この現象は、クラスターイオン特有のものでありモノマーイオンでは見られず、クラスターが表面に衝突したときに多数の分子の衝突が同時に起こる多体衝突効果による新しい現象であると考えられる。また、希ガスクラスターイオンによる物理的なスパッタリングの効果を調べ、同じエネルギーを持つモノマーイオンに比べて数十倍の高いスパッタリングイールドを持つことを明らかにした。

クラスターイオンによる表面反応を起こすために O_2 や SF_6 クラスターを用いて照射実験を行った。加速エネルギー数 keV の O_2 クラスターを使うことにより、シリコン表面を酸化することができた。酸素分子吸着により形成される膜厚は通常室温では 2 nm 以下であるが、運動エネルギーを付与した O_2 クラスターを用いることにより 7 nm 程度の酸化膜を形成することができた。形成される酸化膜厚は、イオ

ンの加速エネルギーに依存しており、イオンのエネルギーが高くなると厚い酸化膜が形成されることがわかった。また、 SF_6 クラスターのようなフッ素を含む分子を使うことにより数千のスputタリングイールドを得ることができた。このことは、クラスターが表面に衝突したときに構成分子が表面で解離して、活性化して反応性sputterタリングが進行することによると考えられる。

本研究で得られたように、半導体プロセスで用いられているガス分子の表面反応は非常に多岐にわたっており現状では、反応過程どころか反応生成物の同定すらできていないものも多い。単純な熱エネルギーを持つ分子の表面反応については、表面評価技術を駆使することにより吸着状態やその反応過程について調べることが可能となってきた。しかし、プラズマやイオンを用いるプロセスでは、ラジカルや運動エネルギーを持つ分子・原子の衝突も多くますます複雑であり、その解明は非常に困難である。今後は、このような複雑な反応系を調べることも必要であり、新しいプロセス開発の為にそれらの知見は欠かせない。また、表面反応を促進させるのに運動エネルギーを付与すると従来にない新しい表面反応も見いだされており、大強度の低速ビームの開発も基礎・応用両面から重要である。さらに進んで非熱平衡状態にあるこのような表面反応を理解するためには、反応速度論的な扱いだけでなくダイナミクスを調べることも必要になり、新しい評価・観察技術の確立も求められている。

謝辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科附属イオン工学実験施設 施設長 山田公教授の御指導の下に行われたもので、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りまして、心から感謝いたします。

また、本論文に対し、懇切なご指導とご教示をいただいた京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻 石川順三教授、並びに 橘 邦英教授に厚くお礼を申し上げます。また、本研究内容に関しまして、適切なご助言をいただきました京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻 松波弘之教授、同原子工学専攻 今西信嗣教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるに当たりご助言いただいた京都大学大学院工学研究科附属イオン工学実験施設 高岡義寛助教授並びに、J. Northby 教授 Z. Insepov 教授、C. E. Ascheron 教授、R. Howson 教授、E. Jones 教授に感謝いたします。また、本研究を遂行するにあたり、有益なご助言と激励を頂きました広島工業大学総長 高木俊宜博士に深く感謝いたします。

本研究を遂行するに当たり終始有用なご助言とご指導を頂きました、富士通研究所の三杉隆彦博士、石川元博士、伊藤隆司博士に厚くお礼を申し上げます。また、本研究を進めるうえで多大なご協力を頂きました富士通研究所 唐橋一浩博士、杉井 寿博博士、後藤賢一博士、並びに富士通株式会社 中村守孝氏に深く感謝します。

本研究は、富士通研究所並びに京都大学イオン工学実験施設の多くの方々のご支援とご協力を得てなし得たものであり、ここに深く謝意を表します。

研究発表一覧

論文誌等

1. J. Matsuo, K. Karahashi, A. Sato and K. Horiuchi
"Study on chlorine adsorbed silicon surface using soft-X-Ray photoemission spectroscopy"
Jpn. J. Appl. Phys 33, 2025-2029 (1992).
2. M. Nakamura, K. Koshino and J. Matsuo
"Mechanism of high selective and impurity effect in HBr RIE: *in situ* surface analysis"
Jpn. J. Appl. Phys. 31, 1999 (1992)
3. K. Karahashi, J. Matsuo and S. Hijiya
"Molecular beam scattering on Si-Cl₂: desorption products"
Appl. Surf. Sci. 60/61, 126 (1992)
4. K. Koshino, J. Matsuo and M. Nakamura
"Chemical state of bromine atoms on SiO₂ surfaces after HBr RIE: analysis of thin oxide"
Jpn. J. Appl. Phys. : 32, 3063 (1993)
5. J. Matsuo, Y. Feurprier and K. Karahash
"Reaction kinetics of chlorine on Si(111)7x7 surfaces"
Surf. Sci. 283, 52-57 (1993).
6. K. Karahashi, J. Matsuo and S. Hijiya
"Reaction kinetics of atomic chlorine on Si(100)2x1"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 280, 189-192 (1993).
7. K. Karahashi, J. Matsuo and K. Horiuchi
"Study of the etching reaction by atomic chlorine using molecular beam scattering"
Jpn. J. Appl. Phys 33, 2252-2254 (1994).
8. K. Karahashi and J. Matsuo
"Collision induced reaction of fluorinated Si(100) by hyperthermal Xe atoms"
Surf. Sci. 375/358, 800-803 (1997).
9. 松尾二郎、唐橋一浩
"分子線散乱法による表面反応研究"
半導体研究, 38, 265 (1993).
10. 唐橋一浩、松尾二郎
"分子線散乱法による表面反応過程の評価"
超精密学会誌, 5, 20 (1995).
11. 松尾二郎
"最新版超LSIプロセスデータハンドブック"
第2章第2節 薄膜構造・組成評価 サイエンスフォーラム社
12. 松尾二郎、唐橋一浩
"分子線散乱法による表面反応過程の評価—シリコン上の塩素の反応過程—"
応用物理学会誌 第62巻11号 1132 (1993)
13. 松尾二郎、唐橋一浩
"分子線散乱法による表面反応の解析"
半導体研究38巻 超LSI技術 デバイスとプロセスその7 工業調査会
14. K. Karahashi, J. Matsuo and K. Horiuchi
"Study of etching reaction by atomic chlorine using molecular beam scattering"
submitted to Jpn. J. Appl. Phy
15. K. Karahashi, K. Otsuka, J. Matsuo, M. Nakamura and H. H. Sawin
"Laser-induced thermal desorption studies of fluorinated layer during silicon plasma etching of F₂ and XeF₂"
Appl. Phys. Lett
16. K. Karahashi and J. Matsuo
"The reaction of atomic and molecular chlorine with Si(100) using molecular beam scattering"
Surf. Sci.
17. J. Matsuo, H. Abe, G. H. Takaoka and I. Yamada,
"Gas Cluster Ion Beam Equipments for Industrial Applications"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol.99, (1995) pp.244-247

18. M. Akizuki, J. Matsuo, M. Harada, S. Ogasawara, and A. Doi
K. Yoneda, T. Yamaguchi, G. H. Takaoka, C. E. Ascheron and I. Yamada
"Low-Damage Surface Processing by Gas Cluster Ion Beams"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 99, (1995) pp. 229-232.
19. T. Yamaguchi, J. Matsuo, M. Akizuki, C. E. Ascheron, G. H. Takaoka and I. Yamada
"Sputtering Effect of Gas Cluster Ion Beams"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 99, (1995) pp. 237-239.
20. I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov and M. Akizuki
"Surface Modifications by Gas Clusters Ion Beams"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 106, (1995) pp. 165-169.
21. M. Akizuki, M. Harada, Y. Miyai, A. Doi, T. Yamaguchi, J. Matsuo, G. H. Takaoka, C. E. Ascheron
and I. Yamada
"Low-Damage Surface Treatment by Gas Cluster-Ion Beams"
Surface Review and Letters, Vol. 3, No. 1, (1996) pp. 891-895.
22. J. Matsuo, M. Akizuki, J. Northby, G. H. Takaoka and I. Yamada
"Sputtering with Gas Cluster-Ion Beams"
Surface Review and Letters, Vol. 3, No. 1, (1996) pp. 1017-1021.
23. C. E. Ascheron, M. Akizuki, J. Matsuo, Z. Insepov, G. H. Takaoka and I. Yamada
"Cluster Ion Bombardment-Induced Surface Damage of Si"
Surface Review and Letters, Vol. 3, No. 1, (1996) pp. 1045-1049.
24. S. Tsuboi, N. Atoda, Y. Yamashita, K. Ashikage, I. Yamada and J. Matsuo
"Improvement of Diamond X-ray Mask Membrane: Optical Transmittance, Surface Roughness and
Irradiation Durability"
Microelectronic Engineering 30, (1996) pp. 207-210.
25. J. Matsuo, N. Toyoda, and I. Yamada
"Nanofabrication Technology by Gas Cluster Ion Beams"
Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 14, No. 6, (1996) pp. 3951-3954.
26. I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, D. Takeuchi, M. Akizuki and N. Toyoda
"Surface Processing by Gas Cluster Ion Beams at the Atomic (Molecular) Level"
Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. 14, No. 3, (1996) pp. 781-785.
27. J. Matsuo, D. Takeuchi, A. Kitani and I. Yamada
"Investigation of Damage Formation by Gas Cluster Ion Bombardment"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 112, (1996) pp. 89-93.
28. A. Yoshida, M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Hirao, J. Matsuo, N. Toyoda and I. Yamada
"Atomic Level Smoothing of CVD Diamond Films by Gas Cluster Ion Beam Etching"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 112, (1996) pp. 248-251.
29. J. Matsuo, N. Toyoda, M. Akizuki and I. Yamada
"Sputtering of Elemental Metals by Ar Cluster Ions"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 121, (1997) pp. 459-463.
30. H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
"Incident Angle Dependence of The Sputtering Effect of Ar-Cluster-Ion Bombardment"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 121, (1997) pp. 489-492.
31. T. Seki, T. Kaneko, D. Takeuchi, T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
"STM Observation of HOPG Surfaces Irradiated with Ar Cluster Ions"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 121, (1997) pp. 498-502.
32. T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
"Molecular Dynamics Simulation of Damage Formation by Cluster Ion Impact"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 121, (1997) pp. 49-52.
33. N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
"Reactive Sputtering by SF₆ Cluster Ion Beams"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 121, (1997) pp. 484-488.
34. I. Yamada and J. Matsuo

- "Cluster Ion Beam Processing for ULSI Fabrication"
Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 427, (1996) pp. 265-276.
35. I. Yamada and J. Matsuo
"Lateral Sputtering by Gas Cluster Ion Beams and Its Applications to Atomic Level Surface Modification"
Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 396, (1996) pp. 149-154.
 36. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Aoki, E. C. Jones and Z. Insepov
"Gas Cluster Ion Beam Processing"
Similarities and Differences Between Atomic Nuclei and Clusters, AIP Conference Proceedings 416, Tsukuba, Japan, July, 1997, pp. 310-329.
 37. N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
"The Sputtering Effects of Cluster Ion Beams"
Application of Accelerators in Research and Industry, CP392(1997), pp.483-486.
 38. W. K. Chu, Y. P. Li, J. R. Liu, J. Z. Wu, S. C. Tidrow, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
"Smoothing of YBCO Films by Ion Cluster Beam Bombardment"
Submitted to Applied Physics Letters, June 30th(1997),
 39. 山田公、松尾二郎、豊田紀章、青木学聡、Z. Insepov
"ガスクラスターイオンビームによる表面エッチング"
「表面科学」表面科学学会会誌、1997年。
I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Aoki and Z. Insepov
"A New Sputter Etching Technology by Gas-Cluster Ion Beam"
 40. 山田公、松尾二郎
"ガスクラスターイオンビームによる固体表面プロセス"
「応用物理」応用物理学会、第66巻、第6号、1997年、pp. 559-568.
 41. 山田公、松尾二郎
"ガスクラスターイオンビームの生成と応用"
電気学会誌、118巻、3月号、1998年、pp. 157-160.
 42. I. Yamada and J. Matsuo
"Cluster Ion Beam Processing"
Materials Science in Semiconductor Processing 1, 1998, pp.27-41.
 43. N. Toyoda, N. Hagiwara, J. Matsuo and I. Yamada
"Surface Treatment of Diamond Films with O₂ Cluster Ion Beams"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 148, 1999, pp. 639-644.
 44. N. Toyoda, H. Kitani, N. Hagiwara, J. Matsuo and I. Yamada
"Surface Smoothing Effects with Reactive Cluster Ion Beams"
Materials Chemistry and Physics 54, 1998, pp.106-110.
 45. N. Toyoda, H. Kitani, N. Hagiwara, T. Aoki, J. Matsuo and I. Yamada
"Angular Distributions of the Particles Sputtered with Ar Cluster Ions"
Materials Chemistry and Physics 54, 1998, pp.262-265.
 46. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Aoki, E. Jones and Z. Insepov
"Non-Linear Processes in the Gas Cluster Ion Beam Modification of Solid Surfaces"
Materials Science and Engineering A, Vol. 253, 1998, pp. 249-257.

国際学会発表

1. J. Matsuo, A. Sato, N. Nakayama, and H. Ishikawa
"An initial oxidation study by High Energy Ion Scattering"
IEEE, Semiconductor Interface Specialist Conference
2. J. Matsuo, K. Karahashi, A. Sato and S. Hijiya
"Study on chlorine adsorbed silicon surface using soft-X-ray photoelectron spectroscopy"
Symposium on Dry Process 1991:I-4
3. M. Nakamura, K. Koshino, and J. Matsuo
"Mechanism of high selective and impurity effect in HBr RIE-in situ surface analysis-"
Symposium on Dry Process 1991:I-3
4. K. Karahashi, J. Matsuo and S. Hijiya
"Molecular beam scattering study on Si - Cl₂"
The First International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces (ACS&I)
5. K. Koshino, J. Matsuo and M. Nakamura
"Chemical state of bromine atoms on SiO₂ surfaces after HBr RIE: analysis of thin oxide"
Symposium on Dry Process 1992:
6. J. Matsuo, K. Karahashi and S. Hijiya
"Reaction kinetics of chlorine on silicon surfaces using molecular beam reactive scattering"
International Workshop on Science and technology for Surfaces Reaction Process 23PD-09
7. M. Nakamura, K. Koshino and J. Matsuo
"Mechanism of high selective and impurity effect in HBr RIE using *in situ* XPS"
International Workshop on Science and technology for Surfaces Reaction Process 23PD-06
8. J. Matsuo, K. Karahashi and K. Horiuchi
"Time-resolved molecular beam scattering study on chlorine reaction on silicon surfaces"
The 3rd ISSP International Symposium on Dynamical Processes at Solid Surfaces BP32
9. J. Matsuo, Y. Feurprier and K. Karahashi
"Reaction kinetics of chlorine on Si(111)7×7 surfaces"
The 3rd ISSP International Symposium on Dynamical Processes at Solid Surfaces BP32
10. J. Matsuo, K. Karahashi and K. Horiuchi
"Hydrogen and Chlorine reaction on Si(100)2×1"
Material Research Society 1992 Fall Meeting: B4.13
11. K. Karahashi, J. Matsuo and K. Horiuchi
"Reaction kinetics of atomic chlorine on Si(100)2×1"
Material Research Society 1992 Fall Meeting: B4.14
12. J. Matsuo, K. Karahashi and K. Horiuchi
"Reaction kinetics of chlorine on silicon surfaces"
2nd International Conference on Reactive Plasmas: XII-2
13. J. Matsuo, K. Karahashi, Y. Feurprier and K. Horiuchi
"Reaction kinetics of atomic and molecular chlorine on silicon surface"
Gordon Research Conference "Chemical Reactions at Surfaces"
14. J. Matsuo and K. Karahashi
"Reaction kinetics of chlorine on silicon surfaces using molecular beam reactive scattering."
2nd International Conference on Reactive Plasmas/11th Symposium on Plasma Processing (IVRP-2/SPP-11)
15. J. Matsuo and K. Karahashi
"The reaction of Cl₂ on Si(111)7×7 studied by molecular beam"
2th International Vacuum Congress (IVC-12) & 8th International Conference on Solid Surface (ICSS-8)
16. K. Karahashi, J. Matsuo and K. Horiuchi
"Study of etching reaction by atomic chlorine using molecular beam scattering"
Symposium on Dry Process 1993: VI-1
17. K. Karahashi, J. Matsuo and K. Horiuchi
"Adsorption mechanism of chlorine on Si(100)2×1"
3rd International Symposium on Atomic Layer Epitaxy Related Surface Processes (MLE-3)
18. K. Karahashi, J. Matsuo and K. Horiuchi
"Study on etching reaction with hyperthermal chlorine beams"
1994 Symposium on Dry Process

19. K. Karahashi, K. Otsuka, J. Matsuo, M. Nakamura, K. Horiuchi and H. H. Sawin
"LITD Study of fluorine adsorbed silicon surfaces"
1994 Symposium on Dry Process
20. K. Karahashi and J. Matsuo
"Etching reactions of chlorine atoms and molecules Si (100) "
IUVSTA International Workshop on Plasma Sources and Surface Interactions in Materials Processing
21. K. Karahashi and J. Matsuo
"Collision induced reaction of fluorinated Si(100) by hyperthermal Xe atoms"
13th International Vacuum Congress (IVC-13) • 9th International Conference on Solid Surfaces (ICSS-9)
22. K. Karahashi and K. Horiuchi
"Study on collision induced etching reactions with hyperthermal inert gas beams"
1995 Symposium on Dry Process
23. J. Matsuo, J. Northby, G. H. Takaoka and I. Yamada
"Sputtering with Gas Cluster Ion Beams"
Abstracts of the 7th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, September 12th-16th, 1994, Kobe, Abstract No. 15pC-64, p. 282.
24. I. Yamada, G. H. Takaoka, M. Akizuki, C. Ascheron and J. Matsuo
"Cluster Ion Beam Processing of Materials"
Abstracts of International Conference on Ion Implantation Technology '94, Abstract No. O-2.4, June 13th-17th, 1994, Catania, Italy.
25. T. Yamaguchi, M. Akizuki, C. Ascheron, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
"Sputtering Effects of Gas Cluster Ion Beams on Solid Surfaces"
Abstracts for the Thirteenth International Conference on the Application of Accelerators in Research & Industry,
Paper No. PA84, p. 100, November 7th-10th, 1994, Denton (University of North Texas).
26. J. Matsuo and I. Yamada
"Influence of Ionized Cluster Beam Bombardment on the Physical Properties of Semiconductor Surface"
Abstracts of E-MRS 1995 Spring Meeting, Abstract No. C-J. I. 5, May 22nd-26th, 1995, Strasbourg, France.
27. A. Yoshida, M. Deguchi, T. Hirao, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Yamaguchi, G. Takaoka and I. Yamada,
"Atomic Level Smoothing of CVD Diamond Films by Gas Cluster Ion Beam Etching"
Abstracts of E-MRS 1995 Spring Meeting, Abstract No. C-J. III/P10, May 22nd-26th, 1995, Strasbourg, France.
28. J. Matsuo and I. Yamada
"Sputtering by Gas Cluster Ion Beams"
Abstracts of the 13th International Vacuum Congress and 9th International Conference on Solid Surfaces, Abstract No. AS-TuP-33, September 25th-29th, 1995, Yokohama, p. 157.
29. I. Yamada and J. Matsuo
"Lateral Sputtering by Gas Cluster Ion Beams and Its Applications to Atomic Level Surface Modification"
Abstracts of Materials Research Society 1995 Fall Meeting, Abstract No. A3.5, November 27th-December 1st, 1995, Boston, U. S. A., p. 45.
30. J. Matsuo and I. Yamada
"Gas-Cluster Ion Collisions on Solid Surfaces"
Proceedings of the International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, March 14th-15th, 1996, Tsukuba, (1996) pp. 517-525.
31. D. Takeuchi, T. Kaneko, T. Aoki, J. Matsuo and I. Yamada
"Nano Scale Modification by Cluster Ion Beams"
The 5th Symposium on Intelligent Materials & the UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, March 21st-22nd, 1996, Tokyo, pp. 119-121.
32. J. Matsuo and I. Yamada
"Damage Formation by Gas Cluster Ion Bombardment of Semiconductor Surfaces"
Yamada Conference XLIII on Structures and Dynamics of Clusters, May 10th-13th, 1995, Shizuoka.
33. J. Matsuo and I. Yamada
"Reactive Gas Cluster Ion Etching"

34. I. Yamada and J. Matsuo
"Cluster Ion Beam Processing for ULSI Fabrication"
Abstracts of MRS 1996 Spring Meeting, Abstract No. K7.3, April 8th-12th, 1996, San Francisco, U.S.A., p. 200.
35. I. Yamada and J. Matsuo
"Nanoscale Processing by Gas Cluster Ion Beams -Novel Technique in Ion Beam Processing-"
Proceedings of the 3rd International Conference on Intelligent Materials, June 3rd-5th, 1996, Lyon, France, pp. 759-764.
36. N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
"Surface Processing by Gas Cluster Ion Beams"
International Conference on Ion Implantation Technology, IIT'96, June 16th-21st, 1996, Texas, Austin, U.S.A.
37. J. Matsuo and I. Yamada
"Cluster Ion Beam for Advanced Material Processing"
Abstracts of the '96 MRS-J Symposium, Abstract Number N32, May 22nd-24th, 1996, Makuhari, Chiba, p. 143.
38. H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo, G.H. Takaoka and I. Yamada
"Incident Angle Dependence of Sputtering Effect by Ar Cluster Ion Bombardment"
Abstracts of the '96 MRS-J Symposium, Abstract Number NP73, May 22nd-24th, 1996, Makuhari, Chiba, p. 156.
39. T. Seki, T. Kaneko, D. Takeuchi, T. Aoki, J. Matsuo, G.H. Takaoka and I. Yamada
"STM Observation of Surfaces Irradiated with Ar Cluster Ions"
Abstracts of the '96 MRS-J Symposium, Abstract Number NP76, May 22nd-24th, 1996, Makuhari, Chiba, p. 157.
40. T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
"Molecular Dynamics Simulation of Damage Formation by Cluster Ion Impact"
Abstracts of the '96 MRS-J Symposium, Abstract Number NP86, May 22nd-24th, 1996, Makuhari, Chiba, p. 159.
41. N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
"Reactive Sputtering by SF₆ Cluster Ion Beams"
Abstracts of the '96 MRS-J Symposium, Abstract Number NP72, May 22nd-24th, 1996, Makuhari, Chiba, p. 156,
42. K. Fukushima, D. Takeuchi, J. Matsuo and I. Yamada
"TEM Observation of Cluster Ion Tracks in Solid"
Abstracts of the '96 MRS-J Symposium, Abstract Number NP75, May 22nd-24th, 1996, Makuhari, Chiba, p. 157.
43. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Aoki, E.C. Jones and Z. Insepov
"Non-Linear Processes in the Gas Cluster Ion Beam Ion Modification of Solid Surfaces"
Engineering Foundation Conference, May 18th~23rd(1997), Italy.
44. T. Aoki, T. Seki, M. Tanomura, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
"Molecular Dynamics Simulation of Fullerene Cluster Ion Impact"
MRS-97-Fall Meeting, December 1-5, 1997, Boston, Abstract Number KK2.9, p. 670.
45. T. Seki, M. Tanomura, T. Aoki, J. Matsuo and I. Yamada
"Size Dependence of Bombardment Characteristics Produced by Cluster Ion Beams" MRS-97-Fall Meeting, December 1-5, 1997, Boston, Abstract Number KK3.27, p. 674.
46. N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
"Etching Products of Si with SF₆ Cluster Ion Beams"
Abstracts of the 4th IUMRS-ICA-97, September 16-18, 1997, Makuhari, Chiba, Abstract Number H2.5, p. 276.
47. T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
"Molecular Dynamics Simulation of a Carbon Cluster Ion Impacting on a Carbon Surface"
Abstracts of the 4th IUMRS-ICA-97, September 16-18, 1997, Makuhari, Chiba, Abstract Number H4.8, p. 290.

48. T. Seki, M. Tanomura, T. Aoki, J. Matsuo and I. Yamada
"STM Observation of Surfaces Irradiated with Carbon Cluster Ions"
Abstracts of the 4th IUMRS-ICA-97, September 16-18, 1997, Makuhari, Chiba, Abstract Number H4.9, p. 291.
49. D. Takeuchi, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo and I. Yamada
"Non-Linear Processes in Cluster Ion Bombardment on Solid Surfaces"
Abstracts of the 4th IUMRS-ICA-97, September 16-18, 1997, Makuhari, Chiba, Abstract Number H4.10, p. 291.
50. T. Fukuhara, Erin C. Jones, N. Toyoda, K. Fukushima, D. Takeuchi, J. Matsuo and I. Yamada
"Irradiation with High Energy Reactive Cluster Ion Beam"
Abstracts of the 4th IUMRS-ICA-97, September 16-18, 1997, Makuhari, Chiba, Abstract Number H4.11, p. 292.
51. N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
"Angular Distribution of Particles Sputtered by Reactive Cluster Ion Beams"
Abstracts of the 4th IUMRS-ICA-97, September 16-18, 1997, Makuhari, Chiba, Abstract Number H4.28, p. 300.
52. J. Matsuo and I. Yamada
"Non-Linear Phenomena in Cluster Ion Impact on Solid Surfaces"
Abstracts of the 4th IUMRS-ICA-97, September 16-18, 1997, Makuhari, Chiba, Abstract Number H5.4, p. 308.
53. T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
"Molecular Dynamics Simulation of Cluster Ion Impact for Surface Modification Process"
Abstracts of the 9th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters-ISSPIC9, Abstract No. 10.4, September 1st-5th, 1998, Lausanne, Switzerland.
54. N. Toyoda, N. Hagiwara, J. Matsuo and I. Yamada
"Surface Treatment of Diamond Films with O₂ Cluster Ion Beams"
Abstracts of the 11th International Conference on Ion Beam Modification of Materials-IBMM, Abstract No. P20.14, August 31st-September 4th, 1998, Amsterdam, the Netherlands.
55. J. Matsuo
"Novel Analysis Method by Cluster Ion Beam Excitation"
Abstracts of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry-CAARI'98, Abstract No. GA8, November 4th-7th, 1998, Denton, Texas, USA.
56. J. Matsuo and I. Yamada
"Cluster Ion Beam: Science and Technologies"
Abstracts of the 12th International Conference on Ion Implantation Technology-IIT'98, Abstract No. Fr-1, June 22nd-26th, 1998, Kyoto, Japan.
57. M. Saito, N. Toyoda, N. Hagiwara, J. Matsuo and I. Yamada
"Formation of Complex Clusters in Ar/O₂ Gas Cluster Beams"
Abstracts of the 12th International Conference on Ion Implantation Technology-IIT'98, Abstract No. P2-26, June 22nd-26th, 1998, Kyoto, Japan.
58. N. Hagiwara, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
"Simulation of Surface Smoothing by Cluster Ions"
Abstracts of the 12th International Conference on Ion Implantation Technology-IIT'98, Abstract No. P2-37, June 22nd-26th, 1998, Kyoto, Japan.
59. N. Toyoda, M. Saito, N. Hagiwara, J. Matsuo and I. Yamada
"Cluster Size Measurement of Large Ar Cluster Ions with Time of Flight"
Abstracts of the 12th International Conference on Ion Implantation Technology-IIT'98, Abstract No. P2-45, June 22nd-26th, 1998, Kyoto, Japan.
60. R. McEachern, J. Matsuo and I. Yamada
"Cluster Ion Beam Polishing for Inertial Confinement Fusion Target Capsules"
Abstracts of the 12th International Conference on Ion Implantation Technology-IIT'98, Abstract No. P2-71, June 22nd-26th, 1998, Kyoto, Japan.
61. T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
"Molecular Dynamics Simulations of Low-Energy Boron Cluster Ion Implantation"
Abstracts of the 12th International Conference on Ion Implantation Technology-IIT'98, Abstract

No.P2-113, June 22nd-26th, 1998, Kyoto, Japan.

62. T.Fukuhara, J.Matsuo and I.Yamada
"Reactive Sputtering by High Energy SF₆ Cluster Ion Beams"
Abstracts of the 12th International Conference on Ion Implantation Technology-IIT'98, Abstract
No.P2-114, June 22nd-26th, 1998, Kyoto, Japan.
63. T.Seki, J.Matsuo and I.Yamada
"STM Observation of the Annealing Process of the Damage by Ion Impact"
Abstracts of the 12th International Conference on Ion Implantation Technology-IIT'98, Abstract
No.P2-129, June 22nd-26th, 1998, Kyoto, Japan.

国内学会発表

1. J. Matsuo, A. Sato, N. Nakayama and H. Ishikawa
"UHV-HEIS system for surface analysis"
ISIAT'87531(1987)
2. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"高速イオン散乱のシミュレーション"
第48回応用物理学会学術講演会 18a-Z-12
3. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"HF処理したSi表面の評価"
第35回応用物理学会学術講演会 30p-N-1
4. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"イオン散乱法によるSi初期酸化過程の観察"
第36回応用物理学会学術講演会 3p-ZG-3
5. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"Si初期酸化過程の光電子分光法による評価"
電子通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 SDM89-36
6. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"Si酸化のイオン散乱分析"
電子通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 SDM89-38
7. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"ZrM₂線によるSi初期酸化過程の評価(I)"
第50回応用物理学会学術講演会 30p-B-6
8. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"ZrM₂線によるSi初期酸化過程の評価(II)"
第50回応用物理学会学術講演会 30p-B-7
9. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"超軟X線光電子分光法を使った半導体表面吸着層の評価"
日本表面科学会 第9回表面科学講演大会
10. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"軟X線電子分光法によるシリコン表面の評価"
電子通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 SDM89-137
11. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"軟X線光電子分光法によるCl吸着Siの評価"
第37回応用物理学会学術講演会 31p-ZB-13
12. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"シリコン表面におけるガス吸着反応過程の評価"
電子通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 SDM90-9
13. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"軟X線光電子分光法を使った半導体表面吸着層の評価"
表面科学 第12巻 40(1991)
14. 唐橋一浩、松尾二郎、土屋真平
"Si表面における酸素分子線による反応性散乱"
日本表面科学会 第10回表面科学講演大会 3B25
15. 唐橋一浩、松尾二郎、土屋真平
"分子線散乱装置の製作"
第38回応用物理学会学術講演会 29p-Q-14
16. 唐橋一浩、松尾二郎、土屋真平
"Si表面における酸素分子の反応過程"
第38回応用物理学会学術講演会 29a-SY-1
17. 佐藤章、松尾二郎、中山範明
"シリコン表面上における塩素吸着状態の評価"
第38回応用物理学会学術講演会 30p-V-14
18. 松尾二郎、唐橋一浩、土屋真平
"分子線散乱法を用いたSi表面反応の実時間観察"
電子通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 SDM91-8
19. 唐橋一浩、松尾二郎、土屋真平
"分子散乱法を用いたSi-Cl₂の反応過程の評価"

- 第52会応用物理学会学術講演会 12a-B-2
20. 越野圭二、松尾二郎、中村守孝
”HBrを用いたSi及びSiO₂ RIE表面の *in situ* 分析”
第52会応用物理学会学術講演会 9a-ZF-9
 21. 唐橋一浩、松尾二郎、土屋真平
”分子線散乱法を用いた塩素エッチング反応の評価”
電子通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 SDM91-91
 22. 松尾二郎、唐橋一浩、土屋真平
”パルス塩素分子線を用いたシリコン表面反応過程の評価”
分子線を利用した化学反応ダイナミクス研究会
 23. 松尾二郎、唐橋一浩、土屋真平
”シリコン表面における塩素の吸着・反応過程”
日本物理学会第47回年会講演会 29pPS21
 24. 唐橋一浩、松尾二郎、土屋真平
”分子線散乱法によるSi表面におけるCl₂の反応性散乱過程の評価”
第39会応用物理学会学術講演会 30a-ZF-2
 25. 松尾二郎、Y. Feurprier、唐橋一浩、小尻英博、土屋真平
”Thermal Desorption Spectroscopy(TDS) for Chlorine Exposed Silicon Surfaces”
第39会応用物理学会学術講演会 30a-ZF-3
 26. 松尾二郎、唐橋一浩
”パルス分子線を用いたガス・表面反応機構の解明”
第5回表面科学研究会「表面反応の高度制御」
 27. 中村守孝、越野圭二、松尾二郎
”薄い酸化膜を用いたHBr RIE後の *in situ* 分析”
第53会応用物理学会学術講演会 18p-ZC-13
 28. 唐橋一浩、松尾二郎、堀内敬
”分子線散乱法によるSi表面上における塩素原子の反応の評価”
第53会応用物理学会学術講演会 18p-ZC-14
 29. 松尾二郎、Y. Feurprier、唐橋一浩、小尻英博、堀内敬
”Surface reactions for HCl on Si(100)2×1”
第53会応用物理学会学術講演会 19p-ZX-7
 30. 松尾二郎、唐橋一浩、堀内敬
”シリコン表面上における塩素の吸着・反応過程(Ⅱ)”
日本物理学会1992年秋の分科会講演会 26aY9
 31. 松尾二郎、唐橋一浩
”分子線散乱法による表面反応の解析”
第38回半導体専門講習会
 32. 松尾二郎、唐橋一浩
”分子線散乱法による表面反応解析”
電子材料研究会「電子材料高度評価技術」: EFM-92-35
 33. 唐橋一浩、松尾二郎、堀内敬
”シリコン表面上における塩素の吸着・反応過程(Ⅲ)”
日本物理学会第48回年会講演会 29p-PSB-9
 34. 中村守孝、唐橋一浩、松尾二郎
”プラズマエッチングにおける表面反応制御”
第40会応用物理学会学術講演会 30p-X-7
 35. 松尾二郎、唐橋一浩、堀内敬
”分子線散乱法を用いたSi表面上での塩素原子反応の評価”
日本化学会 CVDシンポジウム
 36. 唐橋一浩、松尾二郎、堀内敬
”分子線散乱法を用いたSi表面上での塩素原子反応の評価”
第41会応用物理学会学術講演会
 37. 唐橋一浩、松尾二郎、堀内敬
”シードビーム法による塩素原子・分子の速度分布”
第41会応用物理学会学術講演会
 38. 松尾二郎、唐橋一浩、堀内敬
”レーザ誘起昇温脱理法(LITDS)によるフッ素吸着表面の評価”

第41回応用物理学会学術講演会

39. 唐橋一浩、松尾二郎、堀内敬
“エッチング反応における並進エネルギー効果”
第55回応用物理学会学術講演会
40. 大塚、唐橋一浩、松尾二郎、中村守孝
“レーザ誘起昇温脱離(LITD)による on-situ 表面モニター”
第55回応用物理学会学術講演会
41. 唐橋一浩、松尾二郎、堀内敬
“シリコン表面上における塩素の吸着・反応過程 IV”
日本物理学会1994年秋の分科会
42. 唐橋一浩、松尾二郎、堀内敬
“シリコン表面上における塩素の吸着・反応過程 V”
物理学会第50年会
43. 小尻英博、松尾二郎、渡辺孝二、中村守孝
“O₂-H₂O ダウンフローの Al-RIE のアフターコロージョン防止機能”
第41回応用物理学会学術講演会
44. 豊田紀章、金子剛、吉澤哲、秋月誠、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“ガスクラスターイオンビームを用いた半導体表面処理技術の開発”
電子情報通信学会技術研究報告、Vol. 94, No. 367, 1994 年 11 月 25 日、京都大学 (京都)、pp. 113-120.
N. Toyoda, T. Kaneko, T. Yoshizawa, M. Akizuki, J. Matsuo, G. Takaoka and I. Yamada
“Development of Semiconductor Surface Treatment Technology by Gas Cluster Ion Beam”
Papers of the Institute of Electronics, Information and Communication Engineers of Japan,
Vol. 94, No. 367, November 25th, 1994, Kyoto University (Kyoto), pp. 113-120.
45. 松尾二郎、豊田紀章、阿部英之、高岡義寛、J. A. Northby, C. Ascheron、山田 公
“30 kV ガスソースクラスターイオンビーム装置の開発”
第55回応用物理学会学術講演会、予稿番号 20a-ZQ-10, p. 539, 1994 年 9 月 19 日～22 日、名古屋 (名城大学).
J. Matsuo, N. Toyoda, H. Abe, G. H. Takaoka, J. A. Northby, C. Ascheron and I. Yamada
“Development of 30kV Gas Source Cluster Ion Beam System”
Extended Abstracts of the 55th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 20a-ZQ-10, p. 539, September 19th- 22nd, 1994, Nagoya (Meijyo University).
46. 山口 剛、秋月 誠、松尾二郎、高岡義寛、C. Ascheron、山田 公
“ガスクラスターイオンビーム照射における Si 基板の損傷評価”
第55回応用物理学会学術講演会、予稿番号 20p-ZQ-3, p. 540, 1994 年 9 月 19 日～22 日、名古屋 (名城大学).
T. Yamaguchi, M. Akizuki, J. Matsuo, G. H. Takaoka, C. Ascheron and I. Yamada
“Analysis of Damage of Si Substrate Irradiated by Gas Cluster Ion Beam”
Extended Abstracts of the 55th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 20p-ZQ-3, p. 540, September 19th- 22nd, 1994, Nagoya (Meijyo University).
47. C. E. Ascheron、山田 公、高岡義寛、松尾二郎
“単結晶半導体材料におけるクラスターイオン照射による欠陥の生成”
第55回応用物理学会学術講演会、予稿番号 20p-ZQ-4, p. 541, 1994 年 9 月 19 日～22 日、名古屋 (名城大学).
C. E. Ascheron, I. Yamada, G. H. Takaoka and J. Matsuo
“Cluster Ion Bombardment-Induced Defect Production in Singlecrystalline Semiconductor Materials”
Extended Abstracts of the 55th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 20p-ZQ-4, p. 541, September 19th- 22nd, 1994, Nagoya (Meijyo University).
48. 秋月 誠、原田光昭、黒岡和己、小笠原 悟、土井淳雅、山口 剛、豊田紀章、松尾二郎、高岡義寛、C. Ascheron、山田 公
“ガスクラスターイオンビームによる基板表面の清浄化”
第55回応用物理学会学術講演会、予稿番号 20p-ZB-16, p. 654, 1994 年 9 月 19 日～22 日、名古屋 (名城大学).
M. Akizuki, M. Harada, K. Kuroda, S. Ogasawara, A. Doi, T. Yamaguchi, N. Toyoda, J. Matsuo, G. H. Takaoka, C. Ascheron and I. Yamada
“Surface Cleaning by Gas Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 55th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 20p-ZB-16, p. 654, September 19th- 22nd, 1994, Nagoya (Meijyo University).
49. 金子 剛、豊田紀章、松尾二郎、Z. Insepov、高岡義寛、山田 公
“Ar クラスター照射表面の STM 観察”
第42回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 28p-B-4, p. 383, 1995 年 3 月 28 日～31 日、平塚 (東海

- 大学).
- T. Kaneko, N. Toyoda, J. Matsuo, Z. Insepov, G.H. Takaoka and I. Yamada
 "STM Observation of the Surface Irradiated with Ar Cluster Ions"
 Extended Abstracts of the 42nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 28p-B-4, p. 383, March 28th- 31st, 1995, Hiratsuka (Tohoku University).
50. 山口 剛、豊田紀章、逸見正憲、吉田哲久、出口正洋、平尾 孝、松尾二郎、高岡義寛、山田 公
 "CO₂ クラスターイオンビームによるダイヤモンド薄膜の平坦化"
 第 42 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 30a-A-5、p. 465、1995 年 3 月 28 日～ 31 日、平塚 (東海大学).
 T. Yamaguchi, N. Toyoda, M. Henmi, A. Yoshida, M. Deguchi, T. Hirao, J. Matsuo, G.H. Takaoka and I. Yamada
 "Smoothing of Diamond Film by CO₂ Cluster Ion Beam Irradiation"
 Extended Abstracts of the 42nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 30a-A-5, p. 465, March 28th- 31st, 1995, Hiratsuka (Tohoku University).
51. 豊田紀章、松尾二郎、逸見正憲、秋月誠、高岡義寛、山田公
 "Ar クラスターイオンビームを用いたスパッタリング"
 第 42 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 31a-F-2、p. 535、1995 年 3 月 28 日～31 日、平塚 (東海大学).
 N. Toyoda, J. Matsuo, M. Henmi, M. Akizuki, G.H. Takaoka and I. Yamada
 "Sputtering Effects of Ar Cluster Ion Beams"
 Extended Abstracts of the 42nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 31a-F-2, p. 535, March 28th- 31st, 1995, Hiratsuka (Tohoku University).
52. 山口剛、吉澤哲、秋月誠、松尾二郎、高岡義寛、C. E. Ascheron, Z. Insepov、山田公
 "質量分離 CO₂ クラスターイオンビームによる平坦化のメカニズム"
 第 42 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29p-N-12、p. 586、1995 年 3 月 28～31 日、平塚 (東海大学).
 T. Yamaguchi, T. Yoshizawa, M. Akizuki, J. Matsuo, G.H. Takaoka, C. E. Ascheron, Z. Insepov and I. Yamada
 "Mechanism of Surface Smoothing by Mass Analyzed CO₂ Cluster Ion Beam"
 Extended Abstracts of the 42nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 29p-N-12, p. 586, March 28th- 31st, 1995, Hiratsuka (Tohoku University).
53. 山田公、松尾二郎、Z. インセポフ
 "ガスクラスターイオンビームによる超精密加工"
 日本学術振興会、将来加工技術第 136 委員会第 2 部会 (マイクロ電子デバイス生成加工技術)
 第 7 回研究会資料、平成 7 年 11 月 20 日、東京 (主婦会館)、pp. 7-14.
54. 松尾二郎
 "ガスクラスターイオンの表面衝突"
 京都大学基礎物理研究所短期研究会「原子核とマイクロクラスターの類似性と異質性」、
 平成 7 年 6 月 16 日、京都 (京都大学) .
55. J. Matsuo, D. Takeuchi, N. Toyoda and I. Yamada
 "Nano Space Fabrication Technology by Cluster Ion Beam"
 Abstracts of Japan-MRS Symposium, December 8th, 1995, Kanagawa Science Park.
56. 松尾二郎、山田公
 "クラスターイオンビームによるスパッタリング"
 日本物理学会講演予稿集、平成 7 年 9 月 29 日、大阪 (大阪府立大学)、予稿番号 29pPSB30.
57. 松尾二郎、山田公
 "ガスクラスターイオンビームによるスパッタリング技術"
 スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会、平成 7 年 10 月 13 日、pp. 21-35.
58. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
 "反応性クラスターイオンビームによるエッチング"
 電子情報通信学会技術研究報告、信学技報、Vol. 95、No. 400、SDM95-194、平成 7 年 12 月 8 日、京都 (京都大学)、pp. 69-74.
59. 金子剛、竹内大輔、松尾二郎、Z. Insepov、高岡義寛、山田公
 "Ar クラスターイオン照射 Au 表面の STM 観察"
 第 56 回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 27a-ZK-11、p. 419、1995 年 8 月 26 日～29 日、金沢 (金沢工業大学) .
 T. Kaneko, D. Takeuchi, J. Matsuo, Z. Insepov, G.H. Takaoka and I. Yamada
 "STM Observation of Au Surface Irradiated with Ar Cluster Ions"
 Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 27a-ZH-11, p. 419, August 26th-29th, 1995, Kanazawa (Kanazawa Institute

of Technology).

60. 木谷博昭、豊田紀章、松尾二郎、Z. Insepov、高岡義寛、山田公
“Ar クラスターイオンビームによるスパッタリング率の入射角依存性”
第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28a-SC-29、p. 550、1995 年 8 月 26 日～29 日、金沢（金沢工業大学）.
H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo, Z. Insepov, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Incident Angle Dependence of Sputtering Yield by Ar Cluster Ion Bombardment”
Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 28a-SC-29, p. 550, August 26th-29th, 1995, Kanazawa (Kanazawa Institute of Technology).
61. 青木学聡、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
“分子動力学法による Ar クラスターイオンビームの照射効果の解析”
第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28a-SC-31、p. 551、1995 年 8 月 26 日～29 日、金沢（金沢工業大学）.
T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
“Molecular Dynamics Simulation of Ar Cluster Ion Bombardment”
Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 28a-SC-31, p. 551, August 26th-29th, 1995, Kanazawa (Kanazawa Institute of Technology).
62. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“SF₆ クラスターイオンビームによる反応性スパッタリング”
第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28p-ZL-14、p. 471、1995 年 8 月 26 日～29 日、金沢（金沢工業大学）.
N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Reactive Sputtering of SF₆ Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 28p-ZL-14, p. 471, August 26th-29th, 1995, Kanazawa (Kanazawa Institute of Technology).
63. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“反応性ガスクラスターイオンビームによるエッチング”
第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28a-SC-14、p. 545、1995 年 8 月 26 日～29 日、金沢（金沢工業大学）.
N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Etching by Reactive Gas Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 28a-SC-14, p. 545, August 26th-29th, 1995, Kanazawa (Kanazawa Institute of Technology).
64. 豊田紀章、木谷博昭、吉田哲久、出口正洋、北川雅俊、榊間博、平尾孝、松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオンビームによるダイヤモンド薄膜の平坦化”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 26p-T-7、p. 406、1996 年 3 月 26 日～29 日、埼玉（東洋大学）.
N. Toyoda, H. Kitani, A. Yoshida, M. Deguchi, M. Kitagawa, H. Sakakima, T. Hirao, J. Matsuo and I. Yamada
“Smoothing of Diamond Thin Films by Gas Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies,
Paper No. 26p-T-7, p. 406, March 26th-29th, 1996, Saitama (Toyo University).
65. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“反応性ガスクラスターイオンビームによるエッチング (2)”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 26p-ZS-3、p. 533、1996 年 3 月 26 日～29 日、埼玉（東洋大学）.
N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Etching by Reactive Gas Cluster Ion Beams (II)”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 26p-ZS-3, p. 533, March 26th-29th, 1996, Saitama (Toyo University).
66. 金子剛、瀬木利夫、竹内大輔、青木学聡、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“Ar クラスター照射表面の STM 観察 (2)”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 26p-S-7、p. 396、1996 年 3 月 26 日～29 日、埼玉（東洋大学）.
T. Kaneko, T. Seki, D. Takeuchi, T. Aoki, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“STM Observation of the Surfaces Irradiated with Ar Cluster Ions (II)”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 26p-S-7, p. 396, March 26th-29th, 1996, Saitama (Toyo University).
67. 青木学聡、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
“分子動力学法によるクラスターイオンビームの照射効果の解析”

- 第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-ZT-5、p. 577、1996年3月26日～29日、埼玉（東洋大学）
T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
“Molecular Dynamics Simulation of Cluster Ion Bombardment”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-ZT-5, p. 577, March 26th-29th, 1996, Saitama (Toyo University).
68. 木谷博昭、豊田紀章、松尾二郎、Z. Insepov、高岡義寛、山田公
“Ar クラスターイオンビーム照射による平坦化効果の入射角依存性”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-ZT-8、p. 578、1996年3月26日～29日、埼玉（東洋大学）
H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo, Z. Insepov, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Incident Angle Dependence of Smoothing Effect by Ar Cluster Ion Bombardment”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-ZT-8, p. 578, March 26th-29th, 1996, Saitama (Toyo University).
69. 松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームプロセスの最近の状況”
日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会 第135回研究会資料、
1997年1月28日、京都（京大会館）、pp. 7-14.
70. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオンビームによるSiC表面の平坦化”
電子情報通信学会技術報告、SDM96-142～155、1996年12月5日～6日、京都（京都大学）、pp. 95-101.
N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
“Smoothing of SiC Surface by Gas Cluster Ion Beams”
The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Technical Report, Paper SDM96-142～155, December 5th-6th, 1996, Kyoto (Kyoto University), pp. 95-101.
71. 72. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“クラスターイオンによるナノ構造形成プロセス”
第6回インテリジェント材料シンポジウム講演要旨集、1997年3月21日、青山学院大学（東京）、pp. 55-57.
73. 松尾二郎、山田公
“クラスターイオンによるナノスペース形成プロセス”
第57回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 8p-A-2、p. 1206、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）
J. Matsuo and I. Yamada
“Cluster Ion Beam Processing for Nano-Space Fabrication”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 8p-A-2, P. 1206, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
74. 青木学聡、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
“分子動力学法によるクラスターイオンの固体表面への衝突過程の解析”
第57回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 7p-ZA-9、p. 506、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）
T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
“MD Simulation Study of the Impact Process of Cluster Ion and Solid Surface”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 7p-ZA-9, P. 506, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
75. 木谷博昭、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“Ar クラスターイオンビーム照射による被スパッタ粒子の角度分布”
第57回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 7p-ZA-13、p. 507、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）
H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
“Angular Distribution of Sputtered by Ar Cluster Ion Bombardment”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 7p-ZA-13, P. 507, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
76. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビーム照射励起による表面プロセス観察装置”
第57回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 9p-ZB-13、p. 558、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）。

- N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
 "Equipment for Observation of Surface Processing with Cluster Ion Beams"
 Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 9p-ZB-13, P. 558, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
77. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
 "ガスクラスターイオンビームによるSiC薄膜の平坦化"
 第57回応用物理学学会学術講演会、予稿番号8p-S-4、p. 517、1996年9月7日～10日、九州産業大学(福岡)。
 N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
 "Smoothing of SiC Thin Films by Gas Cluster Ion Beams"
 Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 8p-S-4, P. 517, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
78. 木谷博昭、豊田紀章、松尾二郎、山田公
 "反応性クラスターイオン照射による被スパッタ粒子の角度分布"
 第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号28p-Z-1、p. 566、1997年3月28日～31日、千葉(日本大学)。
 H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
 "Angular Distributions of Sputtered Particles by Reactive Cluster Ion Bombardment"
 Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 28p-Z-1, P. 566, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
79. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
 "反応性クラスターイオンビームのダイヤモンド薄膜平坦化効果"
 第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号28a-ZL-9、p. 406、1997年3月28日～31日、千葉(日本大学)。
 N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
 "Smoothing Effects of Diamond Films by Reactive Gas Cluster Ion Beams"
 Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 28a-ZL-9, P. 406, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
80. E. C. Jones, K. Fukushima, T. Fukuhara, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
 "Reactive Ion Etching with SF₆ Cluster Ion Beams"
 第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号29a-Z-9、p. 603、1997年3月28日～31日、千葉(日本大学)。
 Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 29a-Z-9, P. 603, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
81. 山田公、松尾二郎、豊田紀章、青木学聡
 "ガスクラスターイオンビームプロセッシング"
 金属・セラミックス研究会資料、電気学会、1997年11月18日、pp. 27-34.
82. 松尾二郎、山田公
 "クラスターイオンビームの産業応用"
 日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会第139回研究会資料、1998年1月26日、pp. 6-14.
83. 山田公、高岡義寛、松尾二郎、井上森雄、Erin.C. Jones
 "第7回イオン工学サマースクール基礎と実際"
 京都大学工学部附属イオン工学実験施設、1997年、8月28日～29日。
 I. Yamada, G. H. Takaoka, J. Matsuo, M. Inoue, Erin.C. Jones
 "Ion Beam Engineering Summer School"
 Ion Beam Engineering Experimental Laboratory, 1997, August 28th～29th.
84. 福原忠行、E. C. Jones、豊田紀章、松尾二郎、山田公
 "高エネルギーSF₆クラスターによる反応性スパッタリング"
 第58回応用物理学学会学術講演会、予稿番号3p-ZK-16、p. 658、1997年10月2日～5日、秋田大学(秋田)。
 T. Fukuhara, E. C. Jones, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
 "Reactive Ion Etching with High-Energy SF₆ Cluster Ion Beams"
 Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 3p-ZK-16, p. 658, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
85. 青木学聡、瀬木利夫、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
 "分子動力学法によるクラスターイオン多体衝突効果の解析"
 第58回応用物理学学会学術講演会、予稿番号3a-ZK-11、p. 653、1997年10月2日～5日、秋田大学(秋田)。
 T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada

“Study of Multiple Collision Effect of Cluster Ions by Molecular Dynamics Simlation”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 3a-ZK-11, p. 653, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).

86. 瀬木利夫、青木学聡、勝俣裕、萩原典尚、西原孝史、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスターイオン斜め入射による照射跡のSTM観察”
第58回応用物理学学会学術講演会、予稿番号2a-ZT-3、p. 469、1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）.
T.Seki, T.Aoki, H.Katsumata, N.Hagiwara, T.Nishihara, N.Toyoda, J.Matsuo and I.Yamada
“STM Observation of Traces Formed by Grazing Incidence Cluster Ion Impacts”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 2a-ZT-3, p. 469, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
87. 豊田紀章、萩原典尚、松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオンビームによる単結晶ダイヤモンドの平坦化”
第58回応用物理学学会学術講演会、予稿番号2a-YA-2、p. 477、1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）.
N.Toyoda, N.Hagiwara, J.Matsuo and I.Yamada
“Smoothing Effects of Crystal Diamond by Gas Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 2a-YA-2, p. 477, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
88. 豊田紀章、松尾二郎、山田公
“飛行時間法を用いたガスクラスタービームの質量分析”
第58回応用物理学学会学術講演会、予稿番号3a-ZK-7、p. 477、1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）.
N.Toyoda, J.Matsuo and I.Yamada
“Mass Analysis of Gas Cluster Beams by Time of Flight”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 3a-ZK-7, p. 477, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
89. 青木学聡、瀬木利夫、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
“分子動力学法によるクラスターイオンビームの損傷形成シミュレーション”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
90. 萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームによる平坦化の計算機シミュレーション”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
91. 豊田紀章、萩原典尚、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンによる平坦化効果のダイヤモンド表面形状依存性”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
92. 齋藤政宏、豊田紀章、萩原典尚、松尾二郎、山田公
“混合ガスクラスターイオンビームの質量分析”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
93. 瀬木利夫、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“高温STM装置と結合した超高真空クラスターイオンビーム照射装置の開発”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
94. 南英治、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“大電流ガスクラスターイオンビーム照射装置の開発”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
95. 豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームエッチング”
荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会・第142回研究会資料、1999年1月25日、pp.14-20、
京大会館（京都）.
96. 松尾二郎、今西信嗣
“クラスターイオンビームプロセスによるナノサイズデバイス”
シンポジウム'99「明日をめざす科学技術」、1999年2月23日～25日、pp.81、KKR HOTEL TOKYO
（東京）.
97. 瀬木利夫、松尾二郎、山田公
“イオン衝突によるシリコン表面欠陥の高温STM観察”
電子情報通信学会技術研究報告、信学技報、SDM98-172、1998年、pp.31-38.

98. 瀬木利夫、松尾二郎、山田公
 “Xe 照射した Si(111)7×7 表面の高温 STM による観察”
 第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 15p-X-2、p. 555、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
 T,seki, J.Matsuo, I.Yamada””
 High Temperature STM observation of Si(111) surfaces irradiated with Xe ions,
 Paper No. 15p-X-2、p. 555、September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
99. 豊田紀章、松尾二郎、山田公
 “共鳴多光子イオン化法によるガスクラスターの励起状態の解析”
 第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16p-A-2、p. 612、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
 N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada””
 Resonant multi-photon ionization study on the excited states of gas clusters,
 Paper No. 16p-A-2、p. 612、September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
100. 齋藤政宏、萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
 “電子衝撃イオン化法における多価クラスターイオンの形成”
 第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16a-F-7、p. 616、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
 M.Saito, N.Hagiwara, N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada””
 Formation of multiple charge cluster beams at electron bombardment,
 Paper No. 16a-F-7、p. 616、September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
101. 福原忠行、齋藤政宏、豊田紀章、松尾二郎、山田公
 “高エネルギーガスクラスターイオンによるスパッタリング”
 第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16a-F-11、p. 618、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
 T.Fukuhara, m.Saito, N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada,
 Sputtering with High-Energy Gas Cluster Ion Beams,
 Paper No. 16a-F-11、p. 618、September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
102. 青木学聡、松尾二郎、Z.Insepov、山田公
 “クラスターイオン衝突におけるクラスターサイズ・構造依存性”
 第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16a-F-29、p. 624、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
 T.Aoki, J.Matsuo, Z.Insepov, I.Yamada””
 Molecular Dynamics study of Cluster Size and Structure Dependence on the Cluster Ion Impact Process,
 Paper No. 16a-F-29、p. 624、September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
103. 萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
 “クラスターイオン照射効果のサイズ依存性”
 第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16a-F-30、p. 624、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
 N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada””
 Cluster size dependence of irradiation effect,
 Paper No. 16a-F-30、p. 624、September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
104. 齋藤政宏、萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
 “クラスターイオンビームによる SiC 単結晶基板表面の超平坦化”
 第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16a-YK-11、p. 340、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
 T.Kusaba, T.Aoki, J.Matsuo, M.Kase, I.Yamada””
 Smoothing of single crystal SiC substrates by cluster ion beams,
 Paper No. 16a-YK-11、p. 340、September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
105. 齋藤政宏、萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
 “ガスクラスターイオン照射における表面散乱”
 第 46 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 30a-YC-4、p. 763、1999 年 3 月 28 日～31 日、東京理科大学（千葉）.
 M.Saito, N.Hagiwara, N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada””
 Scattering by gas cluster ion beams,
 Paper No. 16a-YK-11、p. 340、March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
106. 谷村寧昭、齋藤政宏、萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
 “クラスター照射効果のイオン化エネルギー依存性(I) 減速電界法による評価”
 第 46 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 31-YD-1、p. 767、1999 年 3 月 28 日～31 日、東京理科大

- 学 (千葉)
Y. Tanimura, M. Saito, N. Hagiwara, N. Toyoda, J. Matsuo, I. Yamada”
Dependence of irradiation by cluster ions on ionization energy,
Paper No. 31-YD-1, p.767, March 28th-31th,1999, Science University of Tokyo(Chiba).
107. 萩原典尚、齋藤政宏、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスター照射効果のイオン化エネルギー依存性(Ⅱ) E×B による評価”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 31-YD-2, p-768, 1999 年 3 月 28 日～31 日、東京理科大学 (千葉) .
H. Hagiwara, M. Saito, N. Toyoda, J. Matsuo, I. Yamada”
Ionization energy dependence on irradiation effect of cluster ion with E×B filter,
Paper No. 31-YD-2, p-768, March 28th-31th,1999, Science University of Tokyo(Chiba).
108. 草場拓也、瀬木利夫、松尾二郎、山田公
“表面分析装置結合型クラスターイオンビーム援用蒸着装置の開発”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 31p-YD-6, p. 772, 1999 年 3 月 28 日～31 日、東京理科大学 (千葉) .
T. Kusaba, T. Seki, J. Matsuo, I. Yamada”
Development of cluster ion beam assisted deposition equipment combined with surface analysis,
Paper No. 予稿番号 31p-YD-6, p. 772, March 28th-31th,1999, Science University of Tokyo(Chiba).
109. 松尾二郎、山田公
“クラスターイオン衝突における非線形照射効果”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 30p-YD-2, p. 108, 1999 年 3 月 28 日～31 日、東京理科大学 (千葉) .
Jiro Matsuo, Isao Yamada
Non-Linear Phenomena in Cluster Ion Impact on Solid Surfaces,
Paper No. 30p-YD-2, p.108, March 28th-31th,1999, Science University of Tokyo(Chiba).
110. 青木学聡、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
“分子動力学法によるフッ素クラスターの表面反応シミュレーション”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 29p-YE-18, p. 782, 1999 年 3 月 28 日～31 日、東京理科大学 (千葉) .
T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov I. Yamada”
Molecular Dynamics Simulation of Surface Reaction by Fluorine Cluster Ion Irradiation,
Paper No. 29p-YE-18, p. 782, March 28th-31th,1999, Science University of Tokyo(Chiba).
111. 津村一道、瀬木利夫、萩原典尚、松尾二郎、山田公
“Xe イオン照射による Si(111) 表面欠陥の解析”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 28p-H-3, p. 701, 1999 年 3 月 28 日～31 日、東京理科大学 (千葉) .
K. Tsumura, T. Seki, N. Hagiwara, J. Matsuo, I. Yamada”
Analysis of vacancy islands on Si(111) surface formed by Xe ion impact,
Paper No. 28p-H-3, p. 701, March 28th-31th,1999, Science University of Tokyo(Chiba).
112. 瀬木利夫、津村一道、松尾二郎、山田公
“イオン衝突によるシリコン表面欠陥の高温 STM 観察”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 28p-H-2, p. 701, 1999 年 3 月 28 日～31 日、東京理科大学 (千葉) .
T. Seki, K. Tsumura, J. Matsuo, I. Yamada”
VT-STM observation of Si surfaces damaged by ion impact,
Paper No. 28p-H-2, p. 701, March 28th-31th,1999, Science University of Tokyo(Chiba).

57. 山口剛、吉澤哲、秋月誠、松尾二郎、高岡義寛、C. E. Ascheron、Z. Insepov、山田公
 “質量分離 CO₂ クラスターイオンビームによる平坦化のメカニズム”
 第 42 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29p-N-12、p. 586、1995 年 3 月 28~31 日、平塚（東海大学）.
 T. Yamaguchi, T. Yoshizawa, M. Akizuki, J. Matsuo, G. H. Takaoka, C. E. Ascheron, Z. Insepov and I. Yamada
 “Mechanism of Surface Smoothing by Mass Analyzed CO₂ Cluster Ion Beam”
 Extended Abstracts of the 42nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 29p-N-12, p. 586, March 28th- 31st, 1995, Hiratsuka(Tohoku University).
58. C. E. Ascheron、松尾二郎、Z. Insepov、竹内大輔、秋月誠、豊田紀章、北井敦、金子剛、山口剛、高岡義寛、山田公
 “Si におけるクラスターイオン照射による損傷”
 第 42 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29p-N-13、p. 587、1995 年 3 月 28 日~31 日、平塚（東海大学）.
 C. E. Ascheron, J. Matsuo, Z. Insepov, D. Takeuchi, M. Akizuki, N. Toyoda, A. Kitai, T. Kaneko, T. Yamaguchi, G. H. Takaoka and I. Yamada
 “Cluster Ion Bombardment-Induced Radiation Defects in Si”
 Extended Abstracts of the 42nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 29p-N-13, p. 587, March 28th- 31st, 1995, Hiratsuka(Tohoku University).
59. 大畑雄司、松尾二郎、福島和則、高岡義寛、山田 公
 “ICB 法による Au ナノスケールドットの形成”
 第 55 回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 19p-L-1、p. 336、1994 年 9 月 19 日~ 22 日、名古屋（名城大学）.
 Y. Ohata, J. Matsuo, K. Fukushima, G. H. Takaoka and I. Yamada
 “Nano-scale Au Dot Formation by ICB”
 Extended Abstracts of the 55th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 19p-L-1, p. 336, September 19th- 22nd, 1994, Nagoya(Meiji University).
60. 石田昌宏、松尾二郎、高岡義寛、山田 公
 “ICB 法によるエピタキシャル Al / Al₂O₃ 積層構造を用いた共鳴トンネルデバイスへの応用”
 第 55 回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 19p-N-4、p. 354、1994 年 9 月 19 日~22 日、名古屋（名城大学）.
 M. Ishida, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
 “Epitaxial Al/Al₂O₃ Multilayer Structure Prepared by ICB Method and Its Application to Resonant Tunneling Device”
 Extended Abstracts of the 55th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 19p-N-4, p. 354, September 19th- 22nd, 1994, Nagoya(Meiji University).
61. 石田昌宏、瀬木利夫、松尾二郎、高岡義寛、山田 公
 “ICB 法によって作製したエピタキシャル Al / Al₂O₃ 重障壁共鳴トンネルダイオードの電気的特性”
 第 42 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 30a-E-6、p. 495、1995 年 3 月 28 日~31 日、平塚（東海大学）.
 M. Ishida, T. Seki, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
 “Electrical Property of the Triple Barrier Resonant Tunneling Diode Using Epitaxial Al/Al₂O₃ Multilayers Prepared by ICB Method”
 Extended Abstracts of the 42nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 30a-E-6, p. 495, March 28th- 31st, 1995, Hiratsuka(Tohoku University).
62. 大畑雄司、濱野達人、松尾二郎、福島和則、高岡義寛、山田公
 “ICB 法による Au ナノスケールドットの高密度形成”
 第 42 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 31a-F-1、p. 535、1995 年 3 月 28 日~31 日、平塚（東海大学）.
 Y. Ohata, T. Hamano, J. Matsuo, K. Fukushima, G. H. Takaoka and I. Yamada
 “High Density Nano-scale Au Dot Formation by ICB”
 Extended Abstracts of the 42nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 31a-F-1, p. 535, March 28th- 31st, 1995, Hiratsuka(Tohoku University).
63. 竹内大輔、森口浩志、松尾二郎、高岡義寛、石高良彦、佐藤由美子、山田公
 “イオンビーム交互蒸着重合法によるポリイミド液晶配向膜の作製”
 第 42 回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 28a-SZB-9、p. 1109、1995 年 3 月 28 日~31 日、平塚（東海大学）.
 D. Takeuchi, H. moriguchi, J. Matsuo, G. H. Takaoka, Y. Ishitaka, Y. Sato and I. Yamada
 “Preparation of Polyimide Thin Films for Liquid Crystal Orientation by Ion Beam Assisted Deposition in Alternate Mode”
 Extended Abstracts of the 42nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Paper No. 28a-SZB-9, p. 1109, March 28th- 31st, 1995, Hiratsuka(Tohoku University).

64. 山田公、松尾二郎、Z. インセポフ
“ガスクラスターイオンビームによる超精密加工”
日本学術振興会、将来加工技術第136委員会第2部会（マイクロ電子デバイス生成加工技術）
第7回研究会資料、平成7年11月20日、東京（主婦会館）、pp. 7-14.
65. 松尾二郎
“ガスクラスターイオンの表面衝突”
京都大学基礎物理研究所短期研究会「原子核とマイクロクラスターの類似性と異質性」、
平成7年6月16日、京都（京都大学）.
66. J. Matsuo, D. Takeuchi, N. Toyoda and I. Yamada
“Nano Space Fabrication Technology by Cluster Ion Beam”
Abstracts of Japan-MRS Symposium, December 8th, 1995, Kanagawa Science Park.
67. 松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームによるスパッタリング”
日本物理学会講演予稿集、平成7年9月29日、大阪（大阪府立大学）、予稿番号 29pPSB30.
68. 松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオンビームによるスパッタリング技術”
スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会、平成7年10月13日、pp. 21-35.
69. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
“反応性クラスターイオンビームによるエッチング”
電子情報通信学会技術研究報告、信学技報、Vol. 95, No. 400, SDM95-194、平成7年12月8日、京都
（京都大学）、pp. 69-74.
70. 竹内大輔、豊田紀章、島田規広、松尾二郎、山田公
“ポリアトミッククラスターイオン注入による浅い接合形成”
電子情報通信学会技術研究報告、信学技報、Vol. 95, No. 400, SDM95-196、平成7年12月8日、京都
（京都大学）、pp. 83-89.
71. 孫立東、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“ノズルソースによって生成された金属クラスターの電子回折”
第56会応用物理学会学術講演会、予稿番号 26p-ZH-8、p. 357、1995年8月26日～29日、金沢（金沢
工業大学）.
L. D. Sun, J. Matsuo, G. H. Takaoka, I. Yamada
“Electron Diffraction Study of Metal Clusters Produced by Nozzle Source”
Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 26p-ZH-8, p. 357, August 26th-29th, 1995, Kanazawa (Kanazawa Institute of Technology).
72. 金子剛、竹内大輔、松尾二郎、Z. Insepov、高岡義寛、山田公
“Ar クラスターイオン照射 Au 表面の STM 観察”
第56会応用物理学会学術講演会、予稿番号 27a-ZK-11、p. 419、1995年8月26日～29日、金沢（金沢
工業大学）.
T. Kaneko, D. Takeuchi, J. Matsuo, Z. Insepov, G. H. Takaoka and I. Yamada
“STM Observation of Au Surface Irradiated with Ar Cluster Ions”
Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 27a-ZH-11, p. 419, August 26th-29th, 1995, Kanazawa (Kanazawa Institute of Technology).
73. 秋月誠、青木学聡、松尾二郎、原田光昭、小笠原悟、土井淳雅、高岡義寛、山田公
“薄膜形成用ガスクラスターイオンビーム照射装置の開発”
第56会応用物理学会学術講演会、予稿番号 28a-SC-28、p. 550、1995年8月26日～29日、金沢（金沢
工業大学）.
M. Akizuki, T. Aoki, J. Matsuo, M. Harada, S. Ogasawara, A. Doi, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Development of Gas Cluster Ion Beam Equipment for Thin Film Deposition”
Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 28a-SC-28, p. 550, August 26th-29th, 1995, Kanazawa (Kanazawa Institute of Technology).
74. 木谷博昭、豊田紀章、松尾二郎、Z. Insepov、高岡義寛、山田公
“Ar クラスターイオンビームによるスパッタリング率の入射角依存性”
第56会応用物理学会学術講演会、予稿番号 28a-SC-29、p. 550、1995年8月26日～29日、金沢（金沢
工業大学）.
H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo, Z. Insepov, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Incident Angle Dependence of Sputtering Yield by Ar Cluster Ion Bombardment”
Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 28a-SC-29, p. 550, August 26th-29th, 1995, Kanazawa (Kanazawa Institute of Technology).

75. 竹内大輔、松尾二郎、高岡義寛、Z. Insepov、C. Ascheron、山田公
 “Ar クラスターイオンビームを照射したサファイア基盤の損傷評価”
 第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28a-SC-30、p. 550、1995年8月26日～29日、金沢（金沢工業大学）.
 D. Takeuchi, J. Matsuo, G. H. Takaoka, Z. Insepov, C. Ascheron, I. Yamada
 “Investigation of Sapphire(0001)damaged by Ar Cluster Ion Bombardment”
 Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 28a-SC-30, p. 550, August 26th-29th, 1995, Kanazawa(Kanazawa Institute of Technology).
76. 青木学聡、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
 “分子動力学法による Ar クラスターイオンビームの照射効果の解析”
 第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28a-SC-31、p. 551、1995年8月26日～29日、金沢（金沢工業大学）.
 T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
 “Molecular Dynamics Simulation of Ar Cluster Ion Bombardment”
 Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 28a-SC-31, p. 551, August 26th-29th, 1995, Kanazawa(Kanazawa Institute of Technology).
77. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、高岡義寛、山田公
 “SF₆ クラスターイオンビームによる反応性スパッタリング”
 第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28p-ZL-14、p. 471、1995年8月26日～29日、金沢（金沢工業大学）.
 N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
 “Reactive Sputtering of SF₆ Cluster Ion Beams”
 Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 28p-ZL-14, p. 471, August 26th-29th, 1995, Kanazawa(Kanazawa Institute of Technology).
78. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、高岡義寛、山田公
 “反応性ガスクラスターイオンビームによるエッチング”
 第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28a-SC-14、p. 545、1995年8月26日～29日、金沢（金沢工業大学）.
 N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
 “Etching by Reactive Gas Cluster Ion Beams”
 Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 28a-SC-14, p. 545, August 26th-29th, 1995, Kanazawa(Kanazawa Institute of Technology).
79. 竹内大輔、秋月誠、松尾二郎、高岡義寛、Z. Insepov、C. Ascheron、山田公
 “ガスクラスターイオン注入によるゲート酸化膜損傷の評価”
 第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28a-PD-6、p. 737、1995年8月26日～29日、金沢（金沢工業大学）.
 D. Takeuchi, M. Akizuki, J. Matsuo, G. H. Takaoka, Z. Insepov, C. Ascheron and I. Yamada
 “Gate Oxide Degradation by Ionized Gas Cluster Implantation”
 Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 28a-PD-6, p. 737, August 26th-29th, 1995, Kanazawa(Kanazawa Institute of Technology).
80. 瀬木利夫、石田昌広、松尾二郎、高岡義寛、山田公
 “ICB 法によって製作したエピタキシャル Al/Al₂O₃ 積層構造の表面・界面特性”
 第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 26a-ZH-8、p. 353、1995年8月26日～29日、金沢（金沢工業大学）.
 T. Seki, M. Ishida, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
 “Surface and Interface Characteristics of Epitaxial Al/al₂O₃ Multilayers Prepared by the ICB Method”
 Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 26a-ZH-8, p. 353, August 26th-29th, 1995, Kanazawa(Kanazawa Institute of Technology).
81. 原田光昭、秋月誠、小笠原悟、土井淳雅、青木学聡、松尾二郎、山田公
 “ガスクラスターイオンビームを用いた誘電体薄膜の形成”
 第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 27p-ZH-11、p. 413、1995年8月26日～29日、金沢（金沢工業大学）.
 Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
 Paper No. 27p-ZH-11, p. 413, August 26th-29th, 1995, Kanazawa(Kanazawa Institute of Technology).
82. 濱野達人、松尾二郎、福島和則、高岡義寛、山田公
 “ICB 法による Au / TiO₂ 系触媒の酸化反応”
 第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28p-ZL-15、p. 471、1995年8月26日～29日、金沢（金沢工業大学）.
 T. Hamano, J. Matsuo, K. Fukushima, G. H. Takaoka and I. Yamada
 “CO oxidation by Au/TiO₂ catalyst prepared by ICB”
 Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,

Paper No. 28p-ZL-15, p.471, August 26th-29th, 1995, Kanazawa(Kanazawa Institute of Technology).

83. 秋月誠、小笠原悟、原田光昭、土井淳雅、古沢哲、松尾二郎、山田公
“ O_2 ガスクラスターイオンビームによる SiO_2 薄膜の室温形成”
第56回応用物理学会学術講演会、予稿番号 28p-PC-10、p.732、1995年8月26日～29日、金沢（金沢工業大学）
M. Akizuki, S. Ogasawara, M. Harada, A. Doi, T. Yoshizawa, J. Matsuo and I. Yamada
“Room-Temperature Oxidation Technique by O_2 Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 56th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 28p-PC-10, p.732, August 26th-29th, 1995, Kanazawa(Kanazawa Institute of Technology).
84. 豊田紀章、木谷博昭、吉田哲久、出口正洋、北川雅俊、榊間博、平尾孝、松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオンビームによるダイヤモンド薄膜の平坦化”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 26p-T-7、p.406、1996年3月26日～29日、埼玉（東洋大学）
N. Toyoda, H. Kitani, A. Yoshida, M. Deguchi, M. Kitagawa, H. Sakakima, T. Hirao, J. Matsuo and I. Yamada
“Smoothing of Diamond Thin Films by Gas Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies,
Paper No. 26p-T-7, p.406, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
85. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“反応性ガスクラスターイオンビームによるエッチング（2）”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 26p-ZS-3、p.533、1996年3月26日～29日、埼玉（東洋大学）
N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Etching by Reactive Gas Cluster Ion Beams (II)”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 26p-ZS-3, p.533, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
86. 田能村昌宏、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“炭素クラスターイオン注入”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-ZT-6、p.577、1996年3月26日～29日、埼玉（東洋大学）
M. Tanomura, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Carbon Cluster Ion Implantation”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-ZT-6, p.577, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
87. 竹内大輔、島田規広、福島和彦、松尾二郎、山田公
“ポリアトミッククラスターイオン注入によるSi基板の損傷評価”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-ZT-9、p.578、1996年3月26日～29日、埼玉（東洋大学）
D. Takeuchi, N. Shimada, K. Fukushima, J. Matsuo and I. Yamada
“The Study of Damage Induced in Si by Polyatomic Cluster Ion Implantation”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-ZT-9, p.578, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
88. 竹内大輔、青木学聡、島田規広、松尾二郎、山田公
“ポリアトミッククラスターイオン注入による浅い接合形成（I）”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-P-2、p.732、1996年3月26日～29日、埼玉（東洋大学）
D. Takeuchi, T. Aoki, N. Shimada, J. Matsuo and I. Yamada
“Shallow Junction Formation by Polyatomic Cluster Ion Implantation (I)”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-P-2, p.732, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
89. 竹内大輔、青木学聡、島田規広、松尾二郎、山田公
“ポリアトミッククラスターイオン注入による浅い接合形成（II）”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-P-3、p.733、1996年3月26日～29日、埼玉（東洋大学）
D. Takeuchi, T. Aoki, N. Shimada, J. Matsuo and I. Yamada
“Shallow Junction Formation by Polyatomic Cluster Ion Implantation (II)”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-P-3, p.733, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
90. 金子剛、瀬木利夫、竹内大輔、青木学聡、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“Ar クラスター照射表面のSTM観察（2）”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 26p-S-7、p.396、1996年3月26日～29日、埼玉（東洋大学）。

- T. Kaneko, T. Seki, D. Takeuchi, T. Aoki, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
 "STM Observation of the Surfaces Irradiated with Ar Cluster Ions (II)"
 Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 26p-S-7, p.396, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
91. 青木学聡、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
 "分子動力学法によるクラスターイオンビームの照射効果の解析"
 第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-ZT-5、p.577、1996年3月26日～29日、埼玉(東洋大学)。
 T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
 "Molecular Dynamics Simulation of Cluster Ion Bombardment"
 Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-ZT-5, p.577, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
 92. 木谷博昭、豊田紀章、松尾二郎、Z. Insepov、高岡義寛、山田公
 "Ar クラスターイオンビーム照射による平坦化効果の入射角依存性"
 第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-ZT-8、p.578、1996年3月26日～29日、埼玉(東洋大学)。
 H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo, Z. Insepov, G. H. Takaoka and I. Yamada
 "Incident Angle Dependence of Smoothing Effect by Ar Cluster Ion Bombardment"
 Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-ZT-8, p.578, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
 93. 竹内大輔、福島和彦、松尾二郎、山田公
 "クラスターイオンビーム照射痕のTEM観察"
 第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-ZT-10、p.578、1996年3月26日～29日、埼玉(東洋大学)。
 D. Takeuchi, K. Fukushima, J. Matsuo and I. Yamada
 "TEM Observation of Cluster Ion Tracks in Solids"
 Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-ZT-10, p.578, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
 94. 竹内大輔、福島和彦、福島和則、松尾二郎、山田公
 "サファイア基板へのガスクラスターイオンビーム照射効果"
 第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-ZT-11、p.579、1996年3月26日～29日、埼玉(東洋大学)。
 D. Takeuchi, K. Fukushima, K. Fukushima, J. Matsuo and I. Yamada
 "Effects of Gas Cluster Ion Bombardment on Sapphire(0001) Surface"
 Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-ZT-11, p.579, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
 95. 濱野達人、松尾二郎、福島和則、高岡義寛、山田公
 "ICB法によるAu / TiO₂系触媒のCO酸化反応(2)"
 第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 28p-ZL-11、p.511、1996年3月26日～29日、埼玉(東洋大学)。
 T. Hamano, J. Matsuo, K. Fukushima, G. H. Takaoka and I. Yamada
 "CO oxidation by Au/TiO₂ catalyst prepared by ICB (II)"
 Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 28p-ZL-11, p.511, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
 96. 瀬木利夫、宮川博尚、松尾二郎、高岡義寛、山田公
 "O₂アニールを用いたICB法によるエピタキシャルAl / Al₂O₃ / Al積層構造の作製"
 第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29a-R-2、p.517、1996年3月26日～29日、埼玉(東洋大学)。
 T. Seki, H. Miyagawa, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
 "Fabrication of Epitaxial Al/Al₂O₃/Al Multilayers by ICB technique with O₂ annealing"
 Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 29a-R-2, p.517, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
 97. 秋月誠、小笠原悟、原田光昭、土井淳雅、秦偉、青木学聡、松尾二郎、山田公
 "O₂クラスターイオン援用蒸着法によるPbTiO₃薄膜の形成"
 第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-V-3、p.454、1996年3月26日～29日、埼玉(東洋大学)。
 M. Akizuki, M. Harada, S. Ogasawara, A. Doi, I. Shin, T. Aoki, J. Matsuo and I. Yamada
 "Formation of PbTiO₃ Films by O₂ Cluster Ion-Assisted Deposition"
 Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-V-3, p.454, March 26th-29th, 1996, Saitama(Toyo University).
 98. 秦偉、秋月誠、青木学聡、松尾二郎、山田公

- “ガスクラスターイオン援用蒸着法による PbO 薄膜の形成”
第43回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 27a-ZT-7、p.577、1996 年 3 月 26 日～29 日、埼玉（東洋大学）。
I. Shin, M. Akizuki, T. Aoki, J. Matsuo and I. Yamada
“PbO Film Formation by O₂ Cluster Ion-Assisted Deposition”
Extended Abstracts of The 43rd Spring Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Paper No. 27a-ZT-7, p.577, March 26th-29th, 1996, Saitama (Toyo University).
99. 松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームプロセスの最近の状況”
日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会 第135回研究会資料、
1997 年 1 月 28 日、京都（京大会館）、pp. 7-14.
100. 後藤賢一、杉井寿博、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームによる浅い接合形成とデバイスへの応用”
日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会 第135回研究会資料、
1997 年 1 月 28 日、京都（京大会館）、pp. 23-28.
K. Goto, T. Sugii, J. Matsuo and I. Yamada
“Ultra-Shallow Junction Technology for 0.1 μ m PMOS Devices Using Cluster Ion Beam”
101. 青木学聡、島田規広、竹内大輔、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
“分子動力学法によるホウ素クラスターイオン注入のシミュレーション”
電子情報通信学会技術報告、SDM96-164、1996 年 12 月 5 日～6 日、京都（京都大学）、pp. 49-54.
T. Aoki, N. Shimada, D. Takeuchi, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
“The Molecular Dynamics Simulation of Boron Cluster Ion Implantation”
The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Technical Report,
Paper SDM96-164, December 5th-6th, 1996, Kyoto (Kyoto University), pp. 49-54.
102. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオンビームによる SiC 表面の平坦化”
電子情報通信学会技術報告、SDM96-142～155、1996 年 12 月 5 日～6 日、京都（京都大学）、pp. 95-101.
N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
“Smoothing of SiC Surface by Gas Cluster Ion Beams”
The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Technical Report,
Paper SDM96-142～155, December 5th-6th, 1996, Kyoto (Kyoto University), pp. 95-101.
103. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“クラスターイオンによるナノ構造形成プロセス”
第6回インテリジェント材料シンポジウム講演要旨集、1997 年 3 月 21 日、
青山学院大学（東京）、pp. 55-57.
104. 松尾二郎、山田公
“クラスターイオンによるナノスペース形成プロセス”
第57回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 8p-A-2、p. 1206、1996 年 9 月 7 日～10 日、九州産業大学（福岡）。
J. Matsuo and I. Yamada
“Cluster Ion Beam Processing for Nano-Space Fabrication”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 8p-A-2, P.1206, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
105. 瀬木利夫、田能村昌宏、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“C₇₀ 単一イオン照射痕の STM 観察”
第57回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 8a-Z-7、p. 425、1996 年 9 月 7 日～10 日、九州産業大学（福岡）。
T. Seki, M. Tanomura, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“STM Observation of the Traces Formed by Single C₇₀ Ion Impacts”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 8a-Z-7, P.425, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
106. 青木学聡、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
“分子動力学法によるクラスターイオンの固体表面への衝突過程の解析”
第57回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 7p-ZA-9、p. 506、1996 年 9 月 7 日～10 日、九州産業大学（福岡）。
T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada
“MD Simulation Study of the Impact Process of Cluster Ion and Solid Surface”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 7p-ZA-9, P.506, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
107. 竹内大輔、福島和彦、松尾二郎、山田公

- “Ar クラスターイオンビーム照射によるサファイア表面の損傷”
第57回応用物理学会学術講演会、予稿番号 7p-ZA-10、p. 506、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）。
D. Takeuchi, K. Fukushima, J. Matsuo and I. Yamada
“A Study of damage on Sapphire (0001) Surface by Ar Cluster Ion Bombardment”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 7p-ZA-10, P.506, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
108. 田能村昌宏、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“フラーレンイオンビームの照射効果”
第57回応用物理学会学術講演会、予稿番号 7p-ZA-12、p. 507、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）。
M. Tanomura, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“Irradiation Effect of Fullerene Ion Beam”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 7p-ZA-12, P. 507, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
109. 木谷博昭、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“Ar クラスターイオンビーム照射による被スパッタ粒子の角度分布”
第57回応用物理学会学術講演会、予稿番号 7p-ZA-13、p. 507、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）。
H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
“Angular Distribution of Sputtered by Ar Cluster Ion Bombardment”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 7p-ZA-13, P.507, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
110. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビーム照射励起による表面プロセス観察装置”
第57回応用物理学会学術講演会、予稿番号 9p-ZB-13、p. 558、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）。
N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
“Equipment for Observation of Surface Processing with Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 9p-ZB-13, P.558, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
111. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオンビームによるSiC薄膜の平坦化”
第57回応用物理学会学術講演会、予稿番号 8p-S-4、p. 517、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）。
N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
“Smoothing of SiC Thin Films by Gas Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 8p-S-4, P. 517, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
112. 島田規広、竹内大輔、松尾二郎、山田公
“ポリアトミッククラスターイオン注入によるSi基板損傷の評価”
第57回応用物理学会学術講演会、予稿番号 7p-ZA-11、p. 506、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）。
N. Shimada, D. Takeuchi, J. Matsuo and I. Yamada
“The Study of Damage Induced in Si by Polyatomic Cluster Ion Implantation”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 7p-ZA-11, P.506, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
113. 竹内大輔、島田規広、松尾二郎、山田公
“ポリアトミッククラスターイオン注入による浅い接合形成(III)”
第57回応用物理学会学術講演会、予稿番号 7a-p-6、p. 592、1996年9月7日～10日、九州産業大学（福岡）。
D. Takeuchi, N. Shimada, J. Matsuo and I. Yamada
“Shallow Junction Formation by Polyatomic Cluster Ion Implantation (III)”
Extended Abstracts of the 57th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 7a-P-6, P. 592, September 7th-10th, 1996, Kyusyu Sangyo University (Fukuoka).
114. 瀬木利夫、田能村昌宏、青木学聡、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“炭素クラスター単一イオン照射痕のSTM観察”
第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 28a-PA-5、p. 429、1997年3月28日～31日、千葉（日本大学）。
T. Seki, M. Tanomura, T. Aoki, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“STM Observation of the Traces Formed by Single Carbon Cluster Ion Impacts”
Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,

Paper No. 28a-PA-5, P. 429, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).

115. 木谷博昭、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“反応性クラスターイオン照射による被スパッタ粒子の角度分布”
第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 28p-Z-1, p. 566, 1997年3月28日～31日、千葉(日本大学).
H. Kitani, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
“Angular Distributions of Sputtered Particles by Reactive Cluster Ion Bombardment”
Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 28p-Z-1, P. 566, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
116. 青木学聡、松尾二郎、山田公
“分子動力学法によるホウ素クラスター注入シミュレーション”
第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29a-Z-8, p. 603, 1997年3月28日～31日、千葉(日本大学).
T. Aoki, J. Matsuo and I. Yamada
“Molecular Dynamics Simulation of Boron Cluster Ion Implantation”
Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 29a-Z-8, P. 603, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
117. 田能村昌宏、瀬木利夫、松尾二郎、福島和則、山田公
“炭素クラスターイオン照射によるサファイア表面の損傷”
第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29a-Z-10, p. 603, 1997年3月28日～31日、千葉(日本大学).
M. Tanomura, T. Seki, J. Matsuo, K. Fukushima and I. Yamada
“Damage on Sapphire(0001) Surface by Carbon Cluster Ion Irradiation”
Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 29a-Z-10, P. 603, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
118. R. P. Howson, J. Matsuo, W. Qin and I. Yamada
“Influence of Ion Energy on the Formation of Indium and Indium-Tin Oxide Films in Vacuum”
第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29p-ZM-7, p. 463, 1997年3月28日～31日、千葉(日本大学).
Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 29p-ZM-7, P. 463, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
119. 秦偉、R. P. Howson、秋月誠、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“ O_2 クラスターイオン援用蒸着法による In_2O_3 薄膜の形成”
第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29p-ZM-16, p. 466, 1997年3月28日～31日、千葉(日本大学).
W. Qin, R. P. Howson, M. Akizuki, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada
“ In_2O_3 Film Formation by O_2 Cluster Ion-Assisted Deposition”
Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 29p-ZM-16, P. 466, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
120. 豊田紀章、木谷博昭、松尾二郎、山田公
“反応性クラスターイオンビームのダイヤモンド薄膜平坦化効果”
第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 28a-ZL-9, p. 406, 1997年3月28日～31日、千葉(日本大学).
N. Toyoda, H. Kitani, J. Matsuo and I. Yamada
“Smoothering Effects of Diamond Films by Reactive Gas Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 28a-ZL-9, P. 406, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
121. E. C. Jones, K. Fukushima, T. Fukuhara, N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
“Reactive Ion Etching with SF_6 Cluster Ion Beams”
第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29a-Z-9, p. 603, 1997年3月28日～31日、千葉(日本大学).
Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 29a-Z-9, P. 603, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).
122. 島田規広、竹内大輔、後藤賢一、杉井寿博、松尾二郎、山田公
“ポリアトミッククラスターイオン注入法による極浅 p^+ 層形成”
第44回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 29a-G-3, p. 733, 1997年3月28日～31日、千葉(日本大学).
N. Shimada, D. Takeuchi, K. Gotoh, T. Sugii, J. Matsuo and I. Yamada,
“Shallow Junction Formation by Polyatomic Cluster Ion Implantation”
Extended Abstracts of the 44th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 29a-G-3, P. 733, March 28th-31st, 1997, Chiba(Nihon University).

123. 山田公、松尾二郎、豊田紀章、青木学聡
“ガスクラスターイオンビームプロセッシング”
金属・セラミックス研究会資料、電気学会、1997年11月18日、pp. 27-34.
124. 松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームの産業応用”
日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会第139回研究会資料、1998年1月26日、pp. 6-14.
125. 山田公、高岡義寛、松尾二郎、井上森雄、Erin.C. Jones
“第7回イオン工学サマースクール基礎と実際”
京都大学工学部附属イオン工学実験施設、1997年、8月28日～29日。
I.Yamada, G.H.Takaoka, J.Matsuo, M.Inoue, Erin.C.Jones
“Ion Beam Engineering Summer School”
Ion Beam Engineering Experimental Laboratory, 1997, August 28th～29th.
126. 秦偉、秋月誠、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“O₂クラスターイオン援用蒸着法によるITO薄膜の形成”
第58回応用物理学会学術講演会、予稿番号3a-YC-3、p. 536、1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）。
W.Qin, M.Akizuki, J.Matsuo, G.H.Takaoka and I.Yamada
“ITO Film Formation by O₂ Cluster Ion-Assisted Deposition”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 3a-YC-3, p. 536, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
127. 福原忠行、E.C. Jones、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“高エネルギーSF₆クラスターによる反応性スパッタリング”
第58回応用物理学会学術講演会、予稿番号3p-ZK-16、p. 658、1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）。
T.Fukuhara, E.C.Jones, N.Toyoda, J.Matsuo and I.Yamada
“Reactive Ion Etching with High-Energy SF₆ Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 3p-ZK-16, p. 658, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
128. 島田規広、松尾二郎、山田公、後藤賢一、杉井寿博
“デカボランイオン注入による浅い接合形成(IV)”
第58回応用物理学会学術講演会、予稿番号3a-PC-13、p. 816、1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）。
N.Shimada, J.Matsuo, I.Yamada, K.Goto, T.Sugii
“Shallow Junction Formation by Decaborane Ion Implantation(IV)”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 3a-PC-13, p. 816, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
129. 青木学聡、瀬木利夫、松尾二郎、Z.Insepov、山田公
“分子動力学法によるクラスターイオン多体衝突効果の解析”
第58回応用物理学会学術講演会、予稿番号3a-ZK-11、p. 653、1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）。
T.Aoki, T.Seki, J.Matsuo, Z.Insepov and I.Yamada
“Study of Multiple Collision Effect of Cluster Ions by Molecular Dynamics Simulation”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 3a-ZK-11, p. 653, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
130. 瀬木利夫、青木学聡、勝俣裕、萩原典尚、西原孝史、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスターイオン斜め入射による照射跡のSTM観察”
第58回応用物理学会学術講演会、予稿番号2a-ZT-3、p. 469、1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）。
T.Seki, T.Aoki, H.Katsumata, N.Hagiwara, T.Nishihara, N.Toyoda, J.Matsuo and I.Yamada
“STM Observation of Traces Formed by Grazing Incidence Cluster Ion Impacts”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 2a-ZT-3, p. 469, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
131. 豊田紀章、萩原典尚、松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオンビームによる単結晶ダイヤモンドの平坦化”
第58回応用物理学会学術講演会、予稿番号2a-YA-2、p. 477、1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）。
N.Toyoda, N.Hagiwara, J.Matsuo and I.Yamada
“Smoothing Effects of Crystal Diamond by Gas Cluster Ion Beams”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,

Paper No. 2a-YA-2, p. 477, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).

132. 豊田紀章、松尾二郎、山田公
“飛行時間法を用いたガスクラスタービームの質量分析”
第58回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 3a-ZK-7, p. 477, 1997年10月2日～5日、秋田大学（秋田）.
N. Toyoda, J. Matsuo and I. Yamada
“Mass Analysis of Gas Cluster Beams by Time of Flight”
Extended Abstracts of the 58th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 3a-ZK-7, p. 477, October 2nd-5th, 1997, Akita University (Akita).
133. 島田規広、草場拓也、萩原典尚、松尾二郎、山田公
“デカボランイオン注入シリコン中のボロンクラスター存在の可能性”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
134. 松尾二郎、後藤賢一、杉井寿博、山田公
“クラスターイオン注入法による極浅接合形成技術”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
135. 青木 学聡、島田規広、松尾二郎、山田公
“分子動力学法によるホウ素クラスターイオン注入シミュレーション”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
136. 青木学聡、瀬木利夫、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
“分子動力学法によるクラスターイオンビームの損傷形成シミュレーション”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
137. 萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームによる平坦化の計算機シミュレーション”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
138. 豊田紀章、萩原典尚、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンによる平坦化効果のダイヤモンド表面形状依存性”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
139. 齋藤政宏、豊田紀章、萩原典尚、松尾二郎、山田公
“混合ガスクラスターイオンビームの質量分析”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
140. 秦偉、平岡豪、秋月誠、南英治、松尾二郎、高岡義寛、山田公
“O₂クラスターイオン援用蒸着法によるITO薄膜の低温形成”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
141. 勝俣裕、松尾二郎、橘孝彦、山田清承、安達守、山田公
“ガスクラスターイオンビーム援用蒸着法による光学薄膜の形成”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
142. 瀬木利夫、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“高温STM装置と結合した超高真空クラスターイオンビーム照射装置の開発”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
143. 南英治、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“大電流ガスクラスターイオンビーム照射装置の開発”、
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
144. Z. Insepov, R. Manory, 松尾二郎、山田公
“A New Hardness Measurement Technique without Indentor by Gas Cluster Beam Bombardment”
第45回応用物理学関係連合講演会、1998年3月28日～31日、東京工科大学（東京）.
145. 豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームエッチング”
荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会・第142回研究会資料、1999年1月25日、pp. 14-20、
京大会館（京都）.
146. 松尾二郎、今西信嗣
“クラスターイオンビームプロセスによるナノサイズデバイス”
シンポジウム'99「明日をめざす科学技術」、1999年2月23日～25日、pp. 81、KKR HOTEL TOKYO（東京）.

147. 瀬木利夫、松尾二郎、山田公
“イオン衝突によるシリコン表面欠陥の高温 STM 観察”
電子情報通信学会技術研究報告、信学技報、SDM98-172、1998 年、pp. 31-38.
148. 草場拓也、瀬木利夫、青木学聡、松尾二郎、加勢正隆、後藤賢一、杉井寿博、山田公
“デカボランイオン注入による損傷の形成とその増速拡散への影響”
電子情報通信学会技術研究報告、信学技報、SDM98-182、1998 年、pp. 97-104.
149. 南英治、勝俣裕、松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオンビーム援用蒸着法による ITO 薄膜の低温形成”
第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 17p-W-7、p. 526、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
E.Minami, H.Katsumata^{***}
Extended Abstracts of the 59th Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics,
Paper No. 17p-W-7, p. 526, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
150. 勝俣裕、松尾二郎、西原孝史、橘孝彦、山田清承、安達守、南英治、山田公
“ガスクラスターイオンビーム援用蒸着法による光学薄膜の形成”
第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 15p-W-14、p. 508、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
H.katsumata, J.Matsuo, T.Nishihara, T.Tachibana, K.Yamada, M.Adachi, E.Minami, I.Yamada^{***}
Formation of Optical Thin Films by Gas Cluster Ion Beam Assisted Deposition,
Paper No. 15p-W-14, p. 508, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
151. 瀬木利夫、松尾二郎、山田公
“Xe 照射した Si(111)7×7 表面の高温 STM による観察”
第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 15p-X-2、p. 555、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
T.seki, J.Matsuo, I.Yamada^{***}
High Temperature STM observation of Si(111) surfaces irradiated with Xe ions,
Paper No. 15p-X-2, p. 555, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
152. 豊田紀章、松尾二郎、山田公
“共鳴多光子イオン化法によるガスクラスターの励起状態の解析”
第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16p-A-2、p. 612、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada^{***}
Resonant multi-photon ionization study on the excited states of gas clusters,
Paper No. 16p-A-2, p. 612, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
153. 齋藤政宏、萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“電子衝撃イオン化法における多価クラスターイオンの形成”
第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16a-F-7、p. 616、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
M.Saito, N.Hagiwara, N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada^{***}
Formation of multiple charge cluster beams at electron bombardment,
Paper No. 16a-F-7, p. 616, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
154. 福原忠行、齋藤政宏、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“高エネルギーガスクラスターイオンによるスパッタリング”
第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16a-F-11、p. 618、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
T.Fukuhara, m.Saito, N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada,
Sputtering with High-Energy Gas Cluster Ion Beams,
Paper No. 16a-F-11, p. 618, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
155. 西原孝史、勝俣裕、松尾二郎、山田公
“フラーレンイオン(C₆₀⁺)を注入した GaAs(100) 基盤の損傷量の評価”
第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16a-F-25、p. 622、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
T.Nishihara, H.Katsumata, J.Matsuo, I.Yamada^{***}
Evaluation of implantation-induced damage for fullerene(C₆₀⁺) implanted GaAs(100) substrate,
Paper No. 16a-F-25, p. 622, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
156. 青木学聡、松尾二郎、Z. Insepov、山田公
“クラスターイオン衝突におけるクラスターサイズ・構造依存性”
第 59 回応用物理学会学術講演会、予稿番号 16a-F-29、p. 624、1998 年 9 月 15 日～18 日、広島大学（広島）.
T.Aoki, J.Matsuo, Z. Insepov, I.Yamada^{***}

Molecular Dynamics study of Cluster Size and Structure Dependence on the Cluster Ion Impact Process,
Paper No. 16a-F-29, p. 624, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).

157. 萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスターイオン照射効果のサイズ依存性”
第59回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 16a-F-30, p. 624, 1998年9月15日～18日、広島大学(広島).
N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada”
Cluster size dependence of irradiation effect,
Paper No. 16a-F-30, p. 624, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
158. 草場拓也、青木学聡、松尾二郎、加勢正隆、山田公
“デカボランイオン注入における低エネルギー効果”
第59回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 18p-ZL-3, p. 772, 1998年9月15日～18日、広島大学(広島).
T.Kusaba, T.Aoki, J.Matsuo, M.Kase, I.Yamada”
The Low-energy Effect by Decaborane Ion Implantation,
Paper No. 18p-ZL-3, p. 772, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
159. 斎藤政宏、萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスターイオンビームによるSiC単結晶基板表面の超平坦化”
第59回応用物理学学会学術講演会、予稿番号 16a-YK-11, p. 340, 1998年9月15日～18日、広島大学(広島).
T.Kusaba, T.Aoki, J.Matsuo, M.Kase, I.Yamada”
Smoothing of single crystal SiC substrates by cluster ion beams,
Paper No. 16a-YK-11, p. 340, September 15th-18th, 1998, Hiroshima University (Hiroshima).
160. 斎藤政宏、萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“ガスクラスターイオン照射における表面散乱”
第46回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 30a-YC-4, p. 763, 1999年3月28日～31日、東京理科大学(千葉).
M.Saito, N.Hagiwara, N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada”
Scattering by gas cluster ion beams,
Paper No. 16a-YK-11, p. 340, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
161. 谷村寧昭、斎藤政宏、萩原典尚、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスター照射効果のイオン化エネルギー依存性(I) 減速電界法による評価”
第46回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 31-YD-1, p. 767, 1999年3月28日～31日、東京理科大学(千葉).
Y.Tanimura, M.Saito, N.Hagiwara, N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada”
Dependence of irradiation by cluster ions on ionization energy,
Paper No. 31-YD-1, p. 767, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
162. 萩原典尚、斎藤政宏、豊田紀章、松尾二郎、山田公
“クラスター照射効果のイオン化エネルギー依存性(II) E×Bによる評価”
第46回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 31-YD-2, p-768, 1999年3月28日～31日、東京理科大学(千葉).
H.Hagiwara, M.Saito, N.Toyoda, J.Matsuo, I.Yamada”
Ionization energy dependence on irradiation effect of cluster ion with E×B filter,
Paper No. 31-YD-2, p-768, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
163. 勝俣裕、松尾二郎、西原孝史、福岡剛士、南英治、橘孝彦、山田清承、安達守、山田公
“ガスクラスターイオンビームを用いた新しい薄膜形成技術(II)”
第46回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 30p-YD-6, p. 110, 1999年3月28日～31日、東京理科大学(千葉).
H.Katsumata, J.Matsuo, T.Nishihara, T.Fukuma, E.Minami, T.Tachinana, K.Yamada, M.Adachi, I.Yamada”
Paper No. 30p-YD-6, p. 110, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
164. 南英治、勝俣裕、福岡剛士、松尾二郎、山田公
“O₂クラスターイオンビーム援用蒸着法による低抵抗率ITO薄膜の形成”
第46回応用物理学関係連合講演会、予稿番号 30p-H-6 p. 655, 1999年3月28日～31日、東京理科大学(千葉).
E.Minami, H.Katsumata, T.Fukuma, J.Matsuo, I.Yamada”
High Quality ITO Film Formation by O₂ Cluster Ion Beam Assisted Deposition,
Paper No. 30p-H-6, p. 655, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
165. 西原孝史、福岡剛士、勝俣裕、松尾二郎、秋月誠、山田公

- “酸素クラスターイオン援用蒸着法による Ta_2O_5 薄膜の形成”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 28p-M-7, p. 636, 1999 年 3 月 28 日～31 日, 東京理科大学 (千葉) .
T. Nishihara, T. Fukuma, H. Katsumata, J. Matsuo, M. Akizuki, I. Yamada”
Formation of tantalum oxide (Ta_2O_5) thin films by O_2 cluster ion assisted deposition,
Paper No. 28p-M-7, p. 636, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
166. 福岡剛士, 西原孝史, 勝俣裕, 松尾二郎, 橋孝彦, 山田清承, 安達守, 山田公
“酸素クラスターイオン援用蒸着法による SiO_2 薄膜の形成”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 28a-M-8, p. 632, 1999 年 3 月 28 日～31 日, 東京理科大学 (千葉) .
T. Fukuma, T. Nishihara, H. Katsumata, J. Matsuo, T. Tachibana, K. Yamada, M. Adachi, I. Yamada”
Formation of silicon dioxide (SiO_2) thin films by O_2 cluster ion assisted deposition,
Paper No. 28a-M-8, p. 632, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
167. 草場拓也, 瀬木利夫, 松尾二郎, 山田公
“表面分析装置結合型クラスターイオンビーム援用蒸着装置の開発”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 31p-YD-6, p. 772, 1999 年 3 月 28 日～31 日, 東京理科大学 (千葉) .
T. Kusaba, T. Seki, J. Matsuo, I. Yamada”
Development of cluster ion beam assisted deposition equipment combined with surface analysis,
Paper No. 予稿番号 31p-YD-6, p. 772, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
168. 松尾二郎, 山田公
“クラスターイオン衝突における非線形照射効果”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 30p-YD-2, p. 108, 1999 年 3 月 28 日～31 日, 東京理科大学 (千葉) .
Jiro Matsuo, Isao Yamada
Non-Linear Phenomena in Cluster Ion Impact on Solid Surfaces,
Paper No. 30p-YD-2, p. 108, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
169. 青木学聡, 松尾二郎, Z. Insepov, 山田公
“分子動力学法によるフッ素クラスターの表面反応シミュレーション”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 29p-YE-18, p. 782, 1999 年 3 月 28 日～31 日, 東京理科大学 (千葉) .
T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov I. Yamada”
Molecular Dynamics Simulation of Surface Reaction by Fluorine Cluster Ion Irradiation,
Paper No. 29p-YE-18, p. 782, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
170. 津村一道, 瀬木利夫, 萩原典尚, 松尾二郎, 山田公
“Xe イオン照射による Si(111) 表面欠陥の解析”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 28p-H-3, p. 701, 1999 年 3 月 28 日～31 日, 東京理科大学 (千葉) .
K. Tsumura, T. Seki, N. Hagiwara, J. Matsuo, I. Yamada”
Analysis of vacancy islands on Si(111) surface formed by Xe ion impact,
Paper No. 28p-H-3, p. 701, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
171. 瀬木利夫, 津村一道, 松尾二郎, 山田公
“イオン衝突によるシリコン表面欠陥の高温 STM 観察”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 28p-H-2, p. 701, 1999 年 3 月 28 日～31 日, 東京理科大学 (千葉) .
T. Seki, K. Tsumura, J. Matsuo, I. Yamada”
VT-STM observation of Si surfaces damaged by ion impact,
Paper No. 28p-H-2, p. 701, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).
172. 草場拓也, 青木学聡, 瀬木利夫, 松尾二郎, 後藤賢一, 杉井寿博, 山田公
“デカボランイオン注入による損傷の形成とその増速拡散への影響”
第 46 回応用物理学関係連合講演会, 予稿番号 30p-ZP-4, p. 4, 1999 年 3 月 28 日～31 日, 東京理科大学 (千葉) .
T. Kusaba, T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, K. Goto, T. Sugii, I. Yamada”
Damage formation and suppression of enhanced diffusion by decaborane ion implantation,
Paper No. 30p-ZP-4, p. 4, March 28th -31th, 1999, Science University of Tokyo(Chiba).